

明 細 書

研磨用組成物及び研磨方法

技術分野

- [0001] 本発明は、例えば、半導体デバイスの配線を形成するための研磨に用いられる研磨用組成物、及び半導体デバイスの配線を形成するための研磨方法に関する。

背景技術

- [0002] 高集積及び高速のULSIは微細なデザインルールに従って製造される。半導体デバイスの配線の微細化による配線抵抗の増大を抑制するため、近年は配線材料として銅含有金属が使用されている。
- [0003] 銅含有金属は異方性エッチングによる加工が難しいという性質を有するため、銅含有金属製の配線は、化学機械研磨(CMP)プロセスによって以下のようにして形成される。まず、トレンチを有する絶縁膜の上にタンタル含有化合物製のバリア膜が設けられる。次に、少なくともトレンチを埋めるように、銅含有金属製の導体膜がバリア膜の上に設けられる。その後、トレンチの外に位置する導体膜の部分及びバリア膜の部分が化学機械研磨によって取り除かれる。かくして、トレンチの中に位置する導体膜の部分が絶縁膜の上に残り、その部分が配線として機能する。
- [0004] トレンチの外に位置する導体膜の部分及びバリア膜の部分を取り除くための化学機械研磨は通常、第1研磨工程と第2研磨工程に分けて実施される。まず、第1研磨工程では、バリア膜の上面を露出させるべく、トレンチの外に位置する導体膜の部分の一部が化学機械研磨によって取り除かれる。続く第2研磨工程では、絶縁膜の上面を露出させるべく、トレンチの外に位置する導体膜の部分の残部及びトレンチの外に位置するバリア膜の部分が化学機械研磨によって取り除かれる。
- [0005] 特許文献1は、二酸化ケイ素等の研磨材、 α -アラニン、過酸化水素、及び水を含有する第1の従来技術の研磨用組成物を開示している。特許文献2は、アルミナ等の研磨材、過酢酸等の酸化剤、クエン酸等の錯化剤、及びイミダゾール等の膜生成剤を含有する第2の従来技術の研磨用組成物を開示している。研磨材は、研磨対象物を機械的に研磨する作用を有し、 α -アラニン及び錯化剤は、銅含有金属製の研磨

対象物の研磨を促進する作用を有する。第1及び第2の従来技術の研磨用組成物は、第1研磨工程の化学機械研磨において用いられる。

[0006] 特許文献3は、研磨材、酸化剤、還元剤及び水を含む第3の従来技術の研磨用組成物を開示している。酸化剤及び還元剤は、バリア膜の研磨を促進する作用を有する。特許文献4は、導体膜の腐食を抑制する作用を有するトリアゾール誘導体を含む第4の従来技術の研磨用組成物を開示している。特許文献5は、一次粒子径が20nm以下のシリカからなる研磨材を含む第5の従来技術の研磨用組成物を開示している。一次粒子径が20nm以下のシリカは、導体膜及びバリア膜を研磨する能力が高い。第3～第5の従来技術の研磨用組成物は第2研磨工程の化学機械研磨において用いられる。

[0007] 第1及び第2の従来技術の研磨用組成物を第1研磨工程の化学機械研磨において用いた場合には、導体膜の上面のレベルが低下するディッシングと呼ばれる現象が起こる。第3～第5の従来技術の研磨用組成物を第2研磨工程の化学機械研磨において用いた場合には、ディッシングだけでなく、トレンチが密に形成されている領域の上面のレベルが低下するエロージョンと呼ばれる現象も起こる。ディッシング及びエロージョンが発生すると、研磨後のデバイス表面に段差が生じるせいで、研磨後のデバイス表面の平坦性は大きく低下し、その結果、多層配線の形成が困難になる。また、ディッシング及びエロージョンは、配線の断面積が小さくして配線抵抗を増大させる原因ともなる。

特許文献1:特開2000-160141号公報

特許文献2:特開平11-21546号公報

特許文献3:特開2000-160139号公報

特許文献4:特開2001-89747号公報

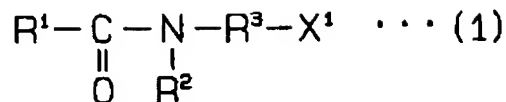
特許文献5:特開2001-247853号公報

発明の開示

[0008] 本発明の目的は、半導体デバイスの配線を形成するための研磨に用いたときにディッシング及びエロージョンを生じにくい研磨用組成物を提供すること、及びディッシング及びエロージョンを生じにくい研磨方法を提供することにある。

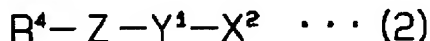
- [0009] 上記の目的を達成するために、本発明の一態様では、研磨用組成物が提供される。その研磨用組成物は、半導体デバイスの配線を形成するための研磨に用いられる研磨用組成物であって、コロイダルシリカと、酸と、防食剤と、完全けん化型ポリビニルアルコールと、水とを含有する。
- [0010] 本発明の別の態様では、研磨方法が提供される。その研磨方法では、半導体デバイスの配線を形成するべく、上記の研磨用組成物を用いて研磨対象物が研磨される。
- [0011] 本発明はまた、別の研磨方法も提供する。その研磨方法では、半導体デバイスの配線を形成するべく研磨対象物が研磨される。研磨対象物は、トレンチを有する絶縁膜の上にバリア膜及び導体膜を順に設けてなる。バリア膜及び導体膜はそれぞれ、トレンチの外に位置する部分及びトレンチの中に位置する部分を有する。前記研磨方法は、上記の研磨用組成物を用いた化学機械研磨によって、絶縁膜の上面を露出させるべく、トレンチの外に位置する導体膜の部分及びトレンチの外に位置するバリア膜の部分を取り除く工程を備える。
- [0012] 本発明はさらに、別の研磨方法を提供する。その研磨方法は、バリア膜の上面を露出させるべく、トレンチの外に位置する導体膜の部分の一部を化学機械研磨によって取り除く工程と、絶縁膜の上面を露出させるべく、トレンチの外に位置する導体膜の部分の残部及びトレンチの外に位置するバリア膜の部分の化学機械研磨によって取り除く工程とを備える。トレンチの外に位置する導体膜の部分の一部を取り除くための化学機械研磨では第1研磨用組成物が用いられる。トレンチの外に位置する導体膜の部分の残部及びトレンチの外に位置するバリア膜の部分を取り除くための化学機械研磨では第2研磨用組成物が用いられる。第1研磨用組成物は、界面活性剤とケイ素酸化物とカルボン酸と防食剤と酸化剤と水とを含有する。第2研磨用組成物は、コロイダルシリカと酸と防食剤と完全けん化型ポリビニルアルコールと水とを含有する。前記界面活性剤は、一般式(1)～(7)のいずれかで表される化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種を含有する。

[0013] [化1]



一般式(1)において、 R^1 は、8～16個の炭素原子を有するアルキル基を表す。 R^2 は、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。 R^3 は、1～8個の炭素原子を有するアルキレン基、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_1-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-$ 、又はそれらのうちの少なくとも二種の組み合わせを表す。 R^3 が $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_1-$ 又は $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-$ を表す場合には、 1 及び m は1～8の整数である。 R^3 が $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_1-$ と $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-$ の組み合わせを表す場合には、 1 と m の和は8以下の整数である。 X^1 は、カルボキシ基又はスルホン基を表す。

[0014] [化2]

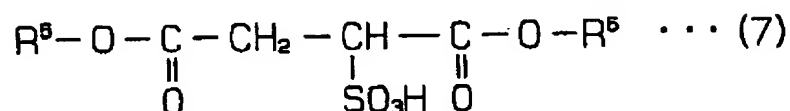
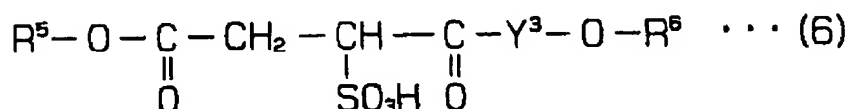
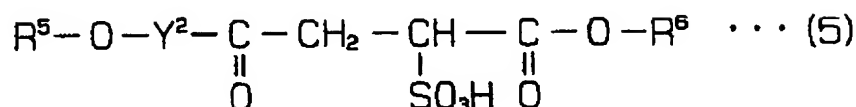
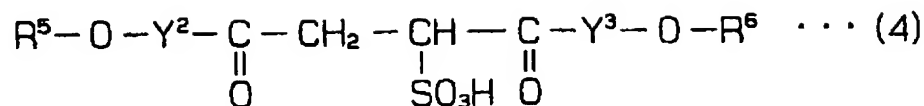


一般式(2)及び(3)において、 R^4 は、8～16個の炭素原子を有するアルキル基を表す。 Z は、化学式(i)又は(ii)で表される官能基である。 Y^1 は、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_p-$ 、又は $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ と $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_p-$ の組み合わせを表す。 Y^1 が $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 又は $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_p-$ を表す場合には、 n 及び p は1～6の整数である。 Y^1 が $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ と $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_p-$ の組み合わせを表す場合には、 n と p の和は6以下の整数である。 X^2 は、リン酸基又はスルホン基を表す。

[0015] [化3]



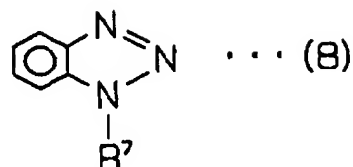
[0016] [化4]



一般式(4)～(7)において、 R^5 及び R^6 はそれぞれ、水素原子、ヒドロキシ基、又は8～16個の炭素原子を有するアルキル基を表す。 Y^2 及び Y^3 はそれぞれ、 $-(CH_2CH_2O)_q-$ 、 $-(CH_2CH(CH_3)O)_r-$ 、又は $-(CH_2CH_2O)_q-$ と $-(CH_2CH(CH_3)O)_r-$ の組み合わせを表す。 Y^2 又は Y^3 が $-(CH_2CH_2O)_q-$ 又は $-(CH_2CH(CH_3)O)_r-$ を表す場合には、 q 及び r は1～6の整数である。 Y^2 又は Y^3 が $-(CH_2CH_2O)_q-$ と $-(CH_2CH(CH_3)O)_r-$ の組み合わせを表す場合には、 q と r の和は6以下の整数である。

[0017] 本発明は、さらに別の研磨方法を提供する。この研磨方法において、トレンチの外に位置する導体膜の部分の一部を取り除くための化学機械研磨で用いられる第1研磨用組成物は、 α -アミノ酸とベンゾトリアゾール誘導体とケイ素酸化物と界面活性剤と酸化剤と水とを含有する。トレンチの外に位置する導体膜の部分の残部及びトレンチの外に位置するバリア膜の部分を取り除くための化学機械研磨で用いられる第2研磨用組成物は、コロイダルシリカと酸と防食剤と完全けん化型ポリビニルアルコールと水とを含有する。ベンゾトリアゾール誘導体は一般式(8)で表される。

[0018] [化5]



一般式(8)において、 R^7 は、カルボキシ基を有するアルキル基、ヒドロキシル基と3級アミノ基とを有するアルキル基、ヒドロキシ基を有するアルキル基、又はそれ以外のアルキル基を表す。

図面の簡単な説明

[0019] [図1](a)～(d)は本発明の第1実施形態に係る研磨方法を説明するための模式断面図。

[図2](a)は第1研磨工程の終了時のディッシングを模式的に示す断面図、(b)は第1研磨工程の終了時のエロージョンを模式的に示す断面図。

[図3](a)は第2研磨工程の終了時のディッシングを模式的に示す断面図、(b)は第2研磨工程の終了時のエロージョンを模式的に示す断面図。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下、本発明の第1実施形態について説明する。

[0021] はじめに、半導体デバイスの配線を形成する方法について説明する。半導体デバイスの配線を形成する場合には、まず、図1(a)に示すように、トレンチ13を有する絶縁膜12の上にバリア膜14及び導体膜15が形成される。

[0022] 絶縁膜12は、 SiO_2 膜、SiOF膜又はSiOC膜であってもよい。絶縁膜12は、例えば、テトラエトキシシラン(TEOS)を用いた化学蒸着法(CVD)により形成される。トレンチ13は、所定の設計パターンを有するように、例えば、公知のリソグラフィ技術及びパターンエッチング技術により形成される。

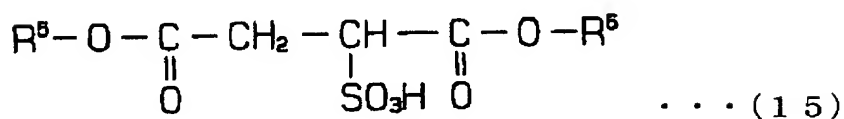
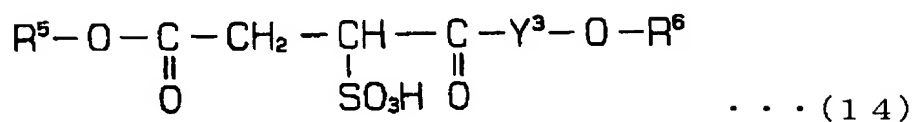
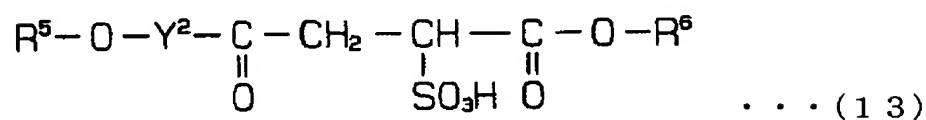
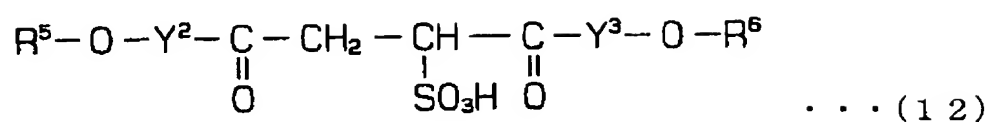
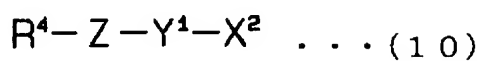
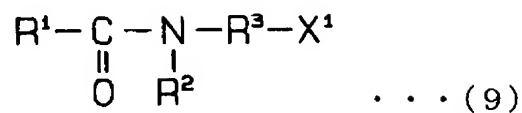
[0023] バリア膜14は、導体膜15の形成に先立って、絶縁膜12の表面を覆うように絶縁膜12の上に設けられる。バリア膜14は、例えば、スパッタリング法により形成される。バリア膜14の厚さは、トレンチ13の深さに比べて十分に小さいことが望ましい。バリア膜14は、例えば、タンタル又は窒化タンタル等のタンタル含有化合物から形成される。

- [0024] 導体膜15は、少なくともトレンチ13を埋めるように、バリア膜14の上に設けられる。導体膜15は、例えば、物理蒸着法(PVD)により形成される。導体膜15は、例えば、銅含有金属から形成される。銅含有金属は、銅であってもよいし、銅-アルミニウム合金又は銅-チタン合金であってもよい。トレンチ13を有する絶縁膜12の上に形成される導体膜15は一般に、トレンチ13に対応する初期凹部16を上面に有する。
- [0025] 次に、トレンチ13の外に位置する導体膜15の部分及びバリア膜14の部分が化学機械研磨によって取り除かれる。この化学機械研磨は、第1研磨工程と第2研磨工程に分けて行われる。まず、第1研磨工程では、図1(c)に示すようにバリア膜14の上面を露出させるべく、トレンチ13の外に位置する導体膜15の部分の一部が化学機械研磨によって取り除かれる。続く第2研磨工程では、図1(d)に示すように絶縁膜12の上面を露出させるべく、トレンチ13の外に位置する導体膜15の部分の残部及びトレンチ13の外に位置するバリア膜14の部分が化学機械研磨によって取り除かれる。かくして、トレンチ13の中に位置する導体膜15の部分が絶縁膜12の上に残り、その部分が半導体デバイスの配線17として機能する。バリア膜14は、導体膜15(配線17)中の銅が絶縁膜12中に拡散するのを防止する働きをする。
- [0026] 第1研磨工程の化学機械研磨においては、第1研磨工程中のディッシング及びエロージョンの発生を抑制するべく、第1研磨用組成物が用いられる。第2研磨工程の化学機械研磨においては、第2研磨工程中のディッシング及びエロージョンの発生を抑制するべく、第2研磨用組成物が用いられる。
- [0027] ディッシング及びエロージョンの発生の程度は、ディッシング深さ及びエロージョン深さをそれぞれ指標として表される。第1研磨工程終了時のディッシング深さは、図2(a)に示すように、絶縁膜12の上に残っている導体膜15の上面のレベルと、トレンチ13の外に位置するバリア膜14の部分の上面のレベルとの間の差d1である。第2研磨工程終了時のディッシング深さは、図3(a)に示すように、絶縁膜12の上に残っている導体膜15の上面のレベルと、絶縁膜12の上面のレベルとの間の差d2である。第1研磨工程終了時のエロージョン深さは、図2(b)に示すように、トレンチ13が密に形成されている領域である配線領域の上面のレベルと配線領域以外の領域でトレンチ13の外に位置するバリア膜14の部分の上面のレベルとの間の差e1である。第2研

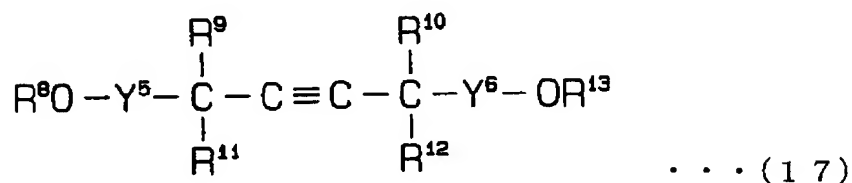
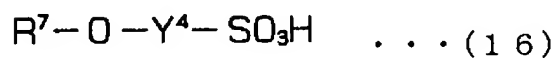
磨工程終了時のエロージョン深さは、図3(b)に示すように、配線領域の上面のレベルと配線領域以外の領域の絶縁膜12の上面のレベルとの間の差 e_2 である。

- [0028] 第1研磨工程の化学機械研磨において用いられる第1研磨用組成物は、界面活性剤からなる成分(a)と、ケイ素酸化物からなる成分(b)と、カルボン酸からなる成分(c)と、防食剤からなる成分(d)と、酸化剤からなる成分(e)と、水からなる成分(f)とを含有する。
- [0029] 成分(a)、すなわち界面活性剤は、一般式(9)～(15)のいずれかで表される化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種を含有する。界面活性剤は、好ましくは、一般式(9)～(15)のいずれかで表される化合物及びその塩からなる第1群より選ばれる少なくとも一種と、一般式(16)又は(17)で表される化合物及びその塩からなる第2群より選ばれる少なくとも一種とからなる。

[0030] [化6]



[0031] [化7]



[0032] 一般式(9)において、 R^1 は、8〜16個の炭素原子を有するアルキル基を表す。 R^2 は、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。 R^3 は、1〜8個の炭素原子を有するアルキレン基、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_1-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-$ 、又はそれらのうちの少

なくとも二種の組み合わせを表す。ただし、 R^3 が $-(CH_2CH_2O)_1-$ 又は $-(CH_2CH(CH_3)O)_m-$ を表す場合には、 l 及び m は1-8の整数であり、 R^3 が $-(CH_2CH_2O)_1-$ と $-(CH_2CH(CH_3)O)_m-$ の組み合わせを表す場合、すなわち、 R^3 がエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体から水素原子を除いて生じる基を表す場合には、 l と m の和は8以下の整数である。 X^1 は、カルボキシ基又はスルホン基を表す。

- [0033] 一般式(10)及び(11)において、 R^4 は、8-16個の炭素原子を有するアルキル基を表す。 Z は、化学式(i)又は(ii)で表される官能基である。 Y^1 は、 $-(CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-(CH_2CH(CH_3)O)_p-$ 、又は $-(CH_2CH_2O)_n-$ と $-(CH_2CH(CH_3)O)_p-$ の組み合わせを表す。ただし、 Y^1 が $-(CH_2CH_2O)_n-$ 又は $-(CH_2CH(CH_3)O)_p-$ を表す場合には、 n 及び p は1-6の整数であり、 Y^1 が $-(CH_2CH_2O)_n-$ と $-(CH_2CH(CH_3)O)_p-$ の組み合わせを表す場合、すなわち、 Y^1 がエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体から水素原子を除いて生じる基を表す場合には、 n と p の和は6以下の整数である。 X^2 は、リン酸基又はスルホン基を表す。

- [0034] [化8]

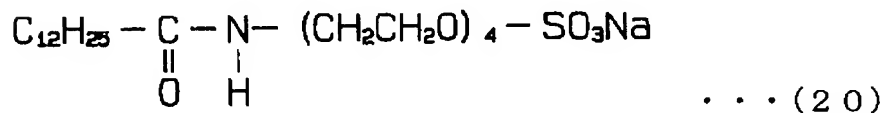
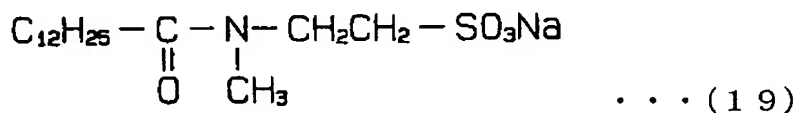
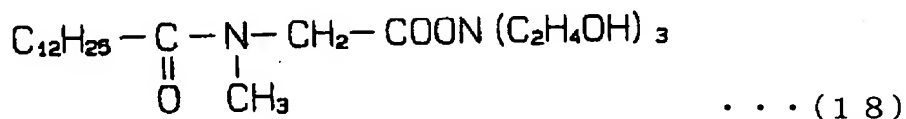


- [0035] 一般式(12)-(15)において、 R^5 及び R^6 はそれぞれ、水素原子、ヒドロキシ基、又は8-16個の炭素原子を有するアルキル基を表す。 Y^2 及び Y^3 はそれぞれ、 $-(CH_2CH_2O)_q-$ 、 $-(CH_2CH(CH_3)O)_r-$ 、又は $-(CH_2CH_2O)_q-$ と $-(CH_2CH(CH_3)O)_r-$ の組み合わせを表す。ただし、 Y^2 又は Y^3 が $-(CH_2CH_2O)_q-$ 又は $-(CH_2CH(CH_3)O)_r-$ を表す場合には、 q 及び r は1-6の整数であり、 Y^2 又は Y^3 が $-(CH_2CH_2O)_q-$ と $-(CH_2CH(CH_3)O)_r-$ の組み合わせを表す場合には、 q と r の和は6以下の整数である。

- [0036] 一般式(16)において、 R^7 は、8-16個の炭素原子を有するアルキル基を表す。 Y^4 は、 $-(CH_2CH_2O)_s-$ 、 $-(CH_2CH(CH_3)O)_t-$ 、又は $-(CH_2CH_2O)_s-$ と $-(CH_2CH(CH_3)O)_t-$ の組み合わせを表す。ただし、 Y^4 が $-(CH_2CH_2O)_s-$ 又は $-(CH_2CH(CH_3)O)_t-$ を表す場合には、 s 及び t は1-6の整数であり、 Y^4 が $-(CH_2CH_2O)_s-$ と $-(CH_2CH(CH_3)O)_t-$ の組み合わせを表す場合には、 s と t の和は6以下の整数である。

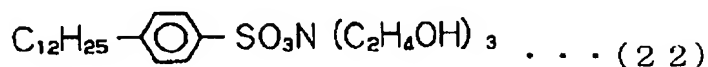
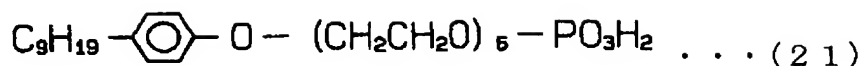
$\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{O})_t-$ を表す場合には、 s 及び t は2～30の整数であり、 Y^4 が $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s-$ と $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_t-$ の組み合わせを表す場合には、 s と t の和は30以下の整数である。

- [0037] 一般式(17)において、 R^8-R^{13} はそれぞれ、水素原子、又は1～10個の炭素原子を有するアルキル基を表す。 Y^5 及び Y^6 はそれぞれ、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_u-$ 又は $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_v-$ を表す。ただし、 u 及び v は1～20の整数である。
- [0038] 一般式(9)～(17)のいずれかで表される化合物の塩としては、例えば、アンモニウム塩、ナトリウム塩等のアルカリ金属塩、及びトリエタノールアミン塩がある。一般式(9)～(16)のいずれかで表される化合物及びその塩はアニオン界面活性剤であり、一般式(17)で表される化合物及びその塩はノニオン界面活性剤である。
- [0039] 一般式(9)で表される化合物及びその塩の具体例としては、例えば、化学式(18)で表されるヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノールアミン、化学式(19)で表されるヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、及び化学式(20)で表されるポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウムが挙げられる。
- [0040] [化9]



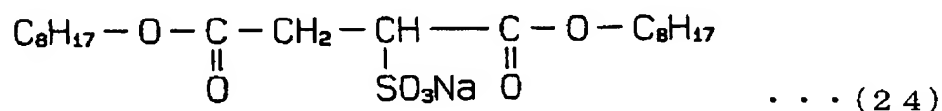
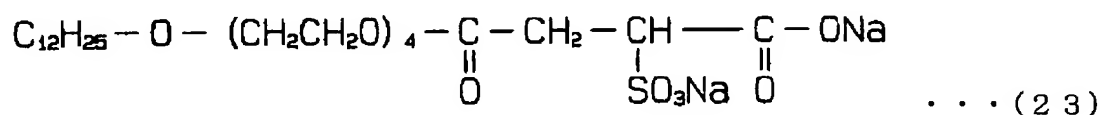
- [0041] 一般式(10)又は(11)で表される化合物及びその塩の具体例としては、例えば、化学式(21)で表されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、及び化学式(22)で表されるドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミンが挙げられる。

[0042] [化10]



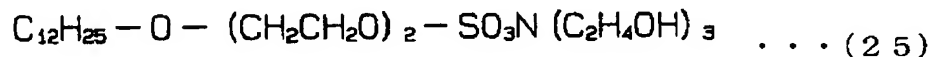
[0043] 一般式(12)～(15)のいずれかで表される化合物及びその塩の具体例としては、例えば、化学式(23)で表されるポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸二ナトリウム、及び化学式(24)で表されるジオクチル系のスルホコハク酸塩が挙げられる。

[0044] [化11]



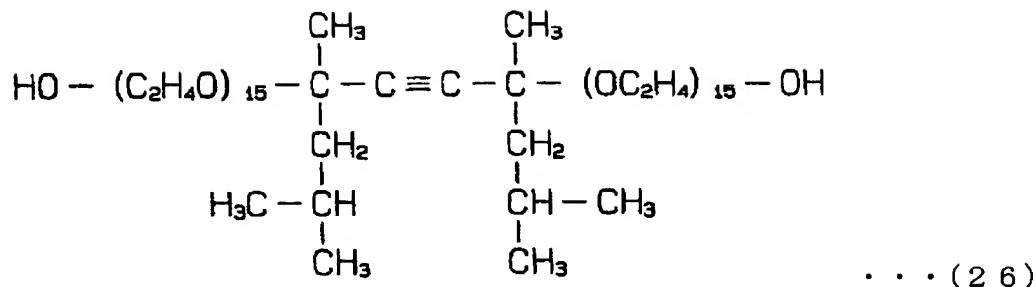
[0045] 一般式(16)で表される化合物及びその塩の具体例としては、例えば、化学式(25)で表されるポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミンが挙げられる。

[0046] [化12]



[0047] 一般式(17)で表される化合物及びその塩の具体例としては、例えば、化学式(26)で表されるジイソブチルジメチルブチンジオールポリオキシエチレングリコールエーテルが挙げられる。

[0048] [化13]



[0049] 前記第1群及び第2群の化合物、すなわち、一般式(8)～(17)のいずれかで表される化合物及びその塩は、ディッシング深さを低減することによってディッシングの発生を抑制する作用を有する。第1群の化合物は、第2群の化合物に比べて、ディッシングの発生を抑制する作用がやや強い。しかしながら、第1群の化合物は、第2群の化合物に比べて、銅含有金属の研磨を抑制する作用が格段に強い。従って、界面活性剤が第1群から選ばれる少なくとも一種のみからなる場合に比べて、界面活性剤が第1群から選ばれる少なくとも一種と第2群から選ばれる少なくとも一種とからなる場合には、銅含有金属の研磨が強く抑制されすぎる虞が少ない。

[0050] 第1研磨用組成物中の界面活性剤の含有量は、好ましくは0.025～0.2質量%、より好ましくは0.03～0.1質量%である。界面活性剤の含有量が0.025質量%未満である場合には、ディッシング深さがあまり低減されないせいで、ディッシングの発生が抑制されない虞がある。界面活性剤の含有量が0.2質量%を超える場合には、銅含有金属の研磨が強く抑制されすぎるせいで、取り除かれるべき導体膜15が研磨後に絶縁膜12の上に残る虞がある。

[0051] 界面活性剤が第1群から選ばれる少なくとも一種と第2群から選ばれる少なくとも一種とからなる場合、界面活性剤中の第2群の化合物の質量に対する第1群の化合物の質量の比は、好ましくは1/1～10/1である。比が1/1よりも小さい場合には、ディッシングの発生があまり抑制されない虞がある。比が10/1を超える場合には、銅含有金属の研磨が強く抑制されすぎるせいで、取り除かれるべき導体膜15が研磨後に絶縁膜12の上に残る虞がある。

[0052] 成分(b)、すなわちケイ素酸化物は、研磨対象物を機械的に研磨する作用を有す

る。ケイ素酸化物は、例えば、コロイダルシリカ、フュームドシリカ、又は沈殿法シリカ (precipitated silica) であつてもよい。その中でも、銅含有金属を研磨する能力が高いため、コロイダルシリカ又はフュームドシリカが好ましく、コロイダルシリカがより好ましい。第1研磨用組成物は、二種類以上のケイ素酸化物を含有してもよい。

[0053] レーザー回折散乱法により測定されるケイ素酸化物の平均粒子径 D_{N4} は、好ましくは $0.01\sim0.5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.03\sim0.3\mu\text{m}$ である。ケイ素酸化物の平均粒子径 D_{N4} が $0.01\mu\text{m}$ 未満である場合には、研磨対象物を機械的に研磨するケイ素酸化物の作用が弱いせいで、取り除かれるべき導体膜15が研磨後に絶縁膜12の上に残る虞がある。ケイ素酸化物の平均粒子径 D_{N4} が $0.5\mu\text{m}$ を超える場合には、銅含有金属を研磨する第1研磨用組成物の能力が高すぎるせいで、ディッシング深さが増大する虞があるほか、導体膜15だけでなくバリア膜14及び絶縁膜12を研磨する第1研磨用組成物の能力も高まるせいで、エロージョン深さが増大する虞もある。また、平均粒子径 D_{N4} が $0.5\mu\text{m}$ を超えるケイ素酸化物は沈降しやすいので、第1研磨用組成物の分散安定性が低下する虞もある。

[0054] 第1研磨用組成物中のケイ素酸化物の含有量は、好ましくは $0.01\sim10$ 質量%、より好ましくは $0.1\sim3$ 質量%である。ケイ素酸化物の含有量が 0.01 質量%未満である場合には、研磨対象物を研磨する第1研磨用組成物の能力が不足するせいで、取り除かれるべき導体膜15が研磨後に絶縁膜12の上に残る虞がある。ケイ素酸化物の含有量が 10 質量%を超える場合には、研磨対象物を研磨する第1研磨用組成物の能力が高すぎるせいで、ディッシング深さ及びエロージョン深さが増大する虞がある。

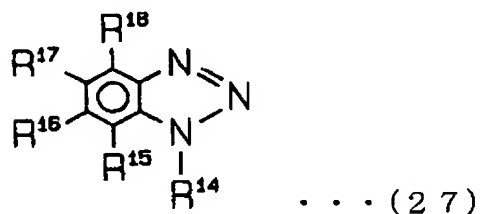
[0055] 成分(c)、すなわちカルボン酸は、銅とキレート結合する作用を有し、これにより導体膜15を研磨する第1研磨用組成物の能力の向上に寄与する。導体膜15を研磨する第1研磨用組成物の能力が特に向上するため、カルボン酸が一分子中に有する炭素原子の数は 10 以下であることが好ましい。カルボン酸は、モノカルボン酸及びジカルボン酸のいずれであつてもよく、アミノ基又はヒドロキシ基を有してもよい。カルボン酸の具体例としては、例えば、グリシン、アラニン、バリン等の α -アミノ酸、クエン酸、シュウ酸、琥珀酸、マレイン酸、及び酒石酸が挙げられる。その中でも、ディッシング

深さを低減する作用を有するため、 α -アミノ酸が好ましく、アラニンがより好ましい。

[0056] 第1研磨用組成物中のカルボン酸の含有量は、好ましくは0.01〜2質量%、より好ましくは0.4〜1.5質量%である。カルボン酸の含有量が0.01質量%未満である場合には、銅含有金属を研磨する第1研磨用組成物の能力が不足するせいで、取り除かれるべき導体膜15が研磨後に絶縁膜12の上に残る虞がある。カルボン酸の含有量が2質量%を超える場合には、カルボン酸の濃度が高すぎるせいでかえって導体膜15を研磨する第1研磨用組成物の能力が低下する虞があるし、ディッシング深さが増大する虞もある。

[0057] 成分(d)、すなわち防食剤は、酸化剤による腐食から銅含有金属を保護することにより、導体膜15の表面の腐食を防止する作用を有する。防食剤はまた、導体膜15が過剰に研磨されるのを抑制することにより、ディッシングの発生を抑制する作用も有する。防食剤の具体例としては、例えば、ベンゾトリアゾール類(ベンゾトリアゾール及びその誘導体)が挙げられる。ベンゾトリアゾール及びその誘導体は、一般式(27)で表される。ベンゾトリアゾール及びその誘導体の4位、5位、6位及び7位の炭素原子はそれぞれ窒素原子に置換されてもよいし、1位の窒素原子は炭素原子に置換されてもよい。

[0058] [化14]

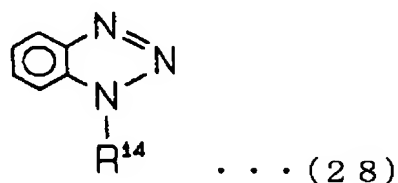


一般式(27)において、 R^{14} は、水素原子、カルボキシ基を有するアルキル基、ヒドロキシ基と3級アミノ基とを有するアルキル基、ヒドロキシ基を有するアルキル基、又はそれ以外のアルキル基を表す。 R^{15} 〜 R^{18} はそれぞれ水素原子又はアルキル基を表す。

[0059] 導体膜15の表面を保護する作用が強いため、一般式(27)で表される化合物の中でも一般式(28)で表されるベンゾトリアゾール誘導体が好ましい。一般式(28)にお

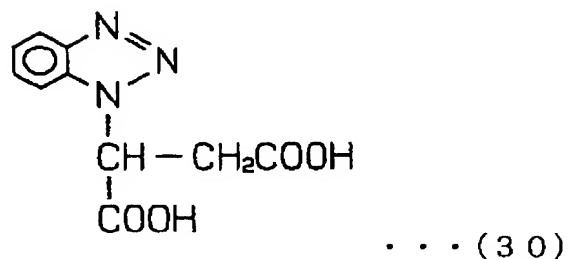
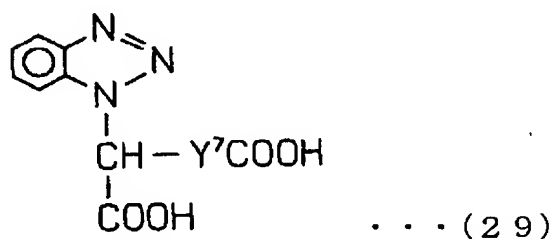
いて、 R^{14} は、カルボキシ基を有するアルキル基、ヒドロキシ基と3級アミノ基とを有するアルキル基、ヒドロキシ基を有するアルキル基、又はそれ以外のアルキル基を表す。

[0060] [化15]



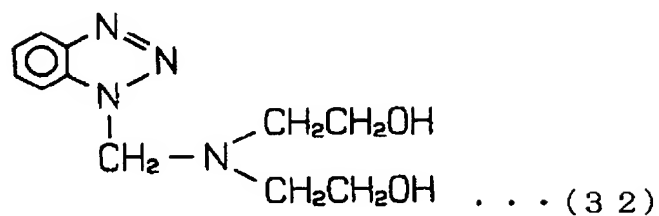
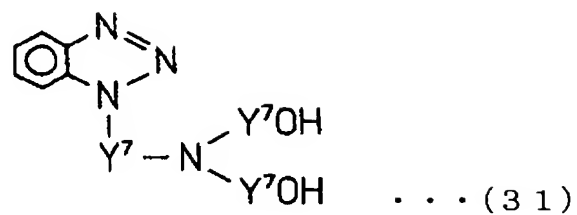
[0061] R^{14} がカルボキシ基を有するアルキル基である一般式(28)で表されるベンゾトリアゾール誘導体は、一般式(29)で表される化合物を含む。一般式(29)で表される化合物の具体例としては、例えば、化学式(30)で表される1-(1, 2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾールが挙げられる。

[0062] [化16]



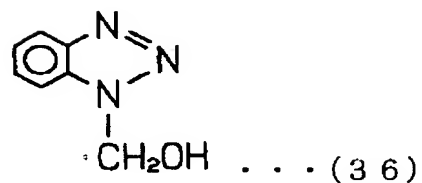
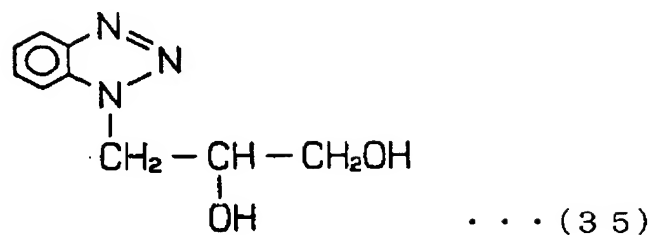
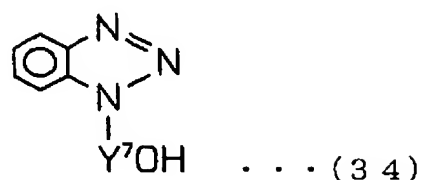
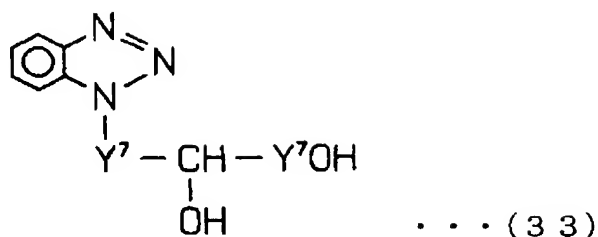
[0063] R^{14} がヒドロキシ基と3級アミノ基とを有するアルキル基である一般式(28)で表されるベンゾトリアゾール誘導体は、一般式(31)で表される化合物を含む。一般式(31)で表される化合物の具体例としては、例えば、化学式(32)で表される1-[N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾールが挙げられる。

[0064] [化17]



[0065] R^{14} がヒドロキシ基を有するアルキル基である一般式(28)で表されるベンゾトリアゾール誘導体は、一般式(33)で表される化合物及び一般式(34)で表される化合物を含む。一般式(33)で表される化合物及び一般式(34)で表される化合物の具体例としては、例えば、化学式(35)で表される1-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、及び化学式(36)で表される1-(ヒドロキシメチル)ベンゾトリアゾールが挙げられる。

[0066] [化18]



[0067] 一般式(29)、(31)、(33)及び(34)において、 Y^7 はアルキレン基を表す。

[0068] 第1研磨用組成物は、二種類以上の防食剤を含有してもよい。上記した防食剤の中では、導体膜15の表面を保護する作用が特に強いため、化学式(32)で表される1-[N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾールが最も好ましい。

[0069] 第1研磨用組成物中の防食剤の含有量は、好ましくは0.1質量%以下である。防食剤がベンゾトリアゾールである場合には、第1研磨用組成物中の防食剤の含有量は、好ましくは0.000001〜0.001質量%、より好ましくは0.00003〜0.0005質量%である。防食剤が1-[N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾールである場合には、第1研磨用組成物中の防食剤の含有量は、好ましくは0.000

0.05〜0.005質量%、より好ましくは0.0001〜0.001質量%である。防食剤が1-(2,3-ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾールである場合には、第1研磨用組成物中の防食剤の含有量は、好ましくは0.001〜0.1質量%、より好ましくは0.003〜0.05質量%である。防食剤が1-(1,2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾールである場合には、第1研磨用組成物中の防食剤の含有量は、好ましくは0.0005〜0.01質量%、より好ましくは0.002〜0.008質量%である。

- [0070] 防食剤の含有量が少なすぎる場合には、導体膜15の表面を保護する作用及びディッシングの発生を抑制する作用が不十分なせいで、研磨後の導体膜15の表面に荒れが発生したりディッシング深さが増大したりする虞がある。防食剤の含有量が多すぎる場合には、銅含有金属を研磨する第1研磨用組成物の能力が不足するせいで、取り除かれるべき導体膜15が研磨後に絶縁膜12の上に残る虞がある。
- [0071] 成分(e)、すなわち酸化剤は、銅含有金属を酸化することにより、ケイ素酸化物による導体膜15の機械的研磨を促進する作用を有する。酸化剤は、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩であってもよいし、過ヨウ素酸、過酢酸、過塩素酸、過炭酸アンモニウム、又は過酸化水素であってもよい。その中でも、銅を酸化する能力が強いため、過硫酸塩が好ましく、過硫酸アンモニウムがより好ましい。
- [0072] 第1研磨用組成物中の酸化剤の含有量は、好ましくは0.5〜10質量%、より好ましくは1〜5質量%である。酸化剤の含有量が0.5質量%未満である場合には、銅含有金属を研磨する第1研磨用組成物の能力が不足するせいで、取り除かれるべき導体膜15が研磨後に絶縁膜12の上に残る虞がある。酸化剤の含有量が10質量%を超える場合には、銅含有金属を研磨する第1研磨用組成物の能力が高すぎるせいで、ディッシング深さが増大する虞がある。
- [0073] 成分(f)、すなわち水は、第1研磨用組成物中の水以外の成分を溶解又は分散する媒質としての役割を有する。水は、不純物をできるだけ含有しないことが好ましい。具体的には、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後にフィルタを通して異物を除去した純水や超純水、又は蒸留水が好ましい。
- [0074] 第1研磨用組成物のpHは、好ましくは7以上、より好ましくは7〜12、最も好ましくは

8〜10である。第1研磨用組成物のpHが7未満である場合には、銅含有金属を研磨する第1研磨用組成物の能力が低下する虞がある。第1研磨用組成物のpHが12を超える場合には、銅含有金属を研磨する第1研磨用組成物の能力が高すぎるせいで、ディッシング深さが増大する虞がある。第1研磨用組成物のpHは、アンモニアを第1研磨用組成物に添加することにより調製されてもよい。

- [0075] 第1研磨用組成物は、水に成分(a)〜(e)を添加して混合することにより調製される。混合の際には、翼式攪拌機又は超音波分散機等を用いてもよい。成分(a)〜(e)を水に添加する順序は限定されない。
- [0076] 第1研磨用組成物は、必要に応じて、増粘剤、消泡剤、防腐剤等をさらに含有してもよい。
- [0077] 第1研磨用組成物を用いて第1研磨工程の化学機械研磨を行う際には、導体膜15の表面に研磨用組成物を供給しながら研磨パッドを導体膜15の表面に押し付けて研磨パッドを回転させる。
- [0078] 第2研磨工程の化学機械研磨において用いられる第2研磨用組成物は、コロイダルシリカからなる成分(g)と、酸からなる成分(h)と、防食剤からなる成分(i)と、完全けん化型ポリビニルアルコールからなる成分(j)と、水からなる成分(k)とを含有する。
- [0079] 成分(g)、すなわちコロイダルシリカは、研磨対象物を機械的に研磨する作用を有する。ゾルゲル法により合成されたコロイダルシリカは不純物元素を極めて微量にししか含有しないので、第2研磨用組成物に添加されるコロイダルシリカはゾルゲル法で合成されたものであることが好ましい。ゾルゲル法によるコロイダルシリカの合成は、メタノール、アンモニア及び水からなる溶媒中にケイ酸メチルを滴下して加水分解させることによって行なわれる。不純物元素により汚染をそれほど考慮する必要がない場合には、コロイダルシリカは、イオン交換法により合成されたものであってもよい。イオン交換法によるコロイダルシリカの合成の際には珪酸ソーダが出発原料として用いられる。
- [0080] レーザー回折散乱法により測定されるコロイダルシリカの平均粒子径 D_{N4} は、好ましくは $0.01 \sim 0.5 \mu m$ 、より好ましくは $0.03 \sim 0.3 \mu m$ である。コロイダルシリカの平均粒子径 D_{N4} が $0.01 \mu m$ 未満である場合には、研磨対象物を研磨する第2研磨用

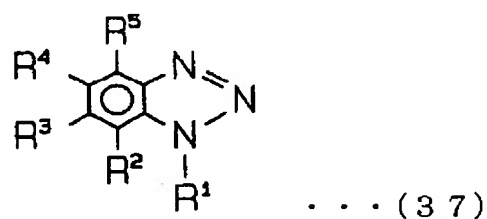
組成物の能力が不足する虞がある。コロイダルシリカの平均粒子径 D_{N4} が $0.5\mu\text{m}$ を超える場合には、エロージョン深さが増大する虞がある。

- [0081] コロイダルシリカは、第1コロイダルシリカと、第1コロイダルシリカよりも平均粒子径の小さい第2コロイダルシリカの混合物であることが好ましい。第1コロイダルシリカの平均粒子径は、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下である。第1コロイダルシリカの平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 未満である場合には、絶縁膜13を研磨する第2研磨用組成物の能力が不足する虞がある。第1コロイダルシリカの平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ を超える場合には、絶縁膜13を研磨する第2研磨用組成物の能力が高すぎるせいで、エロージョン深さが増大する虞がある。第2コロイダルシリカの平均粒子径は、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.05\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.04\mu\text{m}$ 以下である。第2コロイダルシリカの平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 未満である場合及び $0.05\mu\text{m}$ を超える場合には、バリア膜14を研磨する第2研磨用組成物の能力が不足する虞がある。
- [0082] 第2研磨用組成物中のコロイダルシリカの含有量は、好ましくは $0.01\sim 20$ 質量%、より好ましくは $0.1\sim 10$ 質量%である。コロイダルシリカの含有量が 0.01 質量%未満である場合には、バリア膜14を研磨する第2研磨用組成物の能力が不足する虞がある。コロイダルシリカの含有量が 20 質量%を超える場合には、表面段差の発生が十分には抑制されない虞がある。
- [0083] 成分(h)、すなわち酸は、バリア膜14を研磨する第2研磨用組成物の能力の向上に寄与する。バリア膜14を研磨する第2研磨用組成物の能力が特に向上するため、第2研磨用組成物に含有される酸は、硝酸、塩酸、硫酸、乳酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、酪酸、及びマロン酸から選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、硝酸、シュウ酸、及び乳酸から選ばれる少なくとも一種であることがより好ましく、硝酸であることが最も好ましい。第2研磨用組成物に含有される酸が硝酸である場合には、第2研磨用組成物の保存安定性が向上し、第2研磨用組成物の研磨能力の経時的な低下が抑制される。
- [0084] 第2研磨用組成物中の酸の含有量は、好ましくは $0.01\sim 3$ 質量%、より好ましくは $0.01\sim 0.3$ 質量%、最も好ましくは $0.03\sim 0.1$ 質量%である。酸の含有量が 0.0

1質量%未満である場合には、バリア膜14を研磨する第2研磨用組成物の能力が不足する虞がある。酸の含有量が3質量%を超える場合には、pHが低くなりすぎるせいで、第2研磨用組成物の取扱性が低下する虞がある。第2研磨用組成物中の酸の含有量が0.03〜0.1質量%である場合には、表面段差の発生が強く抑制される。

[0085] 成分(i)、すなわち防食剤は、酸による腐食から導体膜15の表面を保護する作用を有する。防食剤はまた、導体膜15が過剰に研磨されるのを抑制することにより、ディッシングの発生を抑制する作用も有する。防食剤の具体例としては、例えば、ベンゾトリアゾール及びその誘導体が挙げられる。ベンゾトリアゾール及びその誘導体は一般式(37)で表される。ベンゾトリアゾール及びその誘導体の4位、5位、6位及び7位の炭素原子はそれぞれ窒素原子に置換されてもよいし、1位の窒素原子は炭素原子に置換されてもよい。

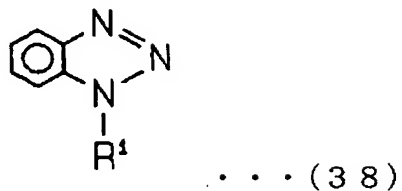
[0086] [化19]



一般式(37)において、 R^1 は、水素原子、カルボキシ基を有するアルキル基、ヒドロキシ基と3級アミノ基とを有するアルキル基、ヒドロキシ基を有するアルキル基、又はそれ以外のアルキル基を表す。 R^2 〜 R^5 はそれぞれ水素原子又はアルキル基を表す。

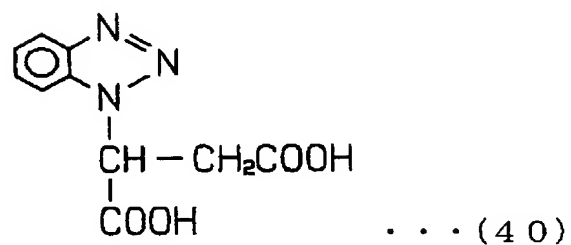
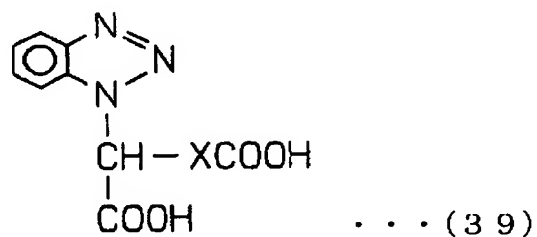
[0087] 導体膜15の表面を保護する作用が強いため、一般式(37)で表される化合物の中でも一般式(38)で表されるベンゾトリアゾール誘導体が好ましい。一般式(38)において、 R^1 は、カルボキシ基を有するアルキル基、ヒドロキシ基と3級アミノ基とを有するアルキル基、ヒドロキシ基を有するアルキル基、又はそれ以外のアルキル基を表す。

[0088] [化20]



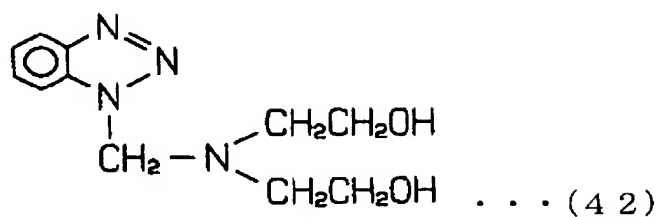
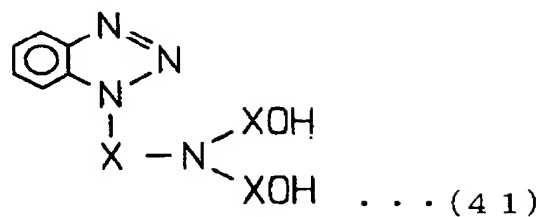
[0089] R¹がカルボキシ基を有するアルキル基である一般式(38)で表されるベンゾトリアゾール誘導体は、一般式(39)で表される化合物を含む。一般式(39)で表される化合物の具体例としては、例えば、化学式(40)で表される1-(1, 2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾールが挙げられる。

[0090] [化21]



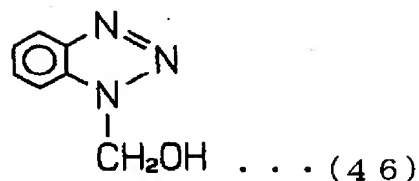
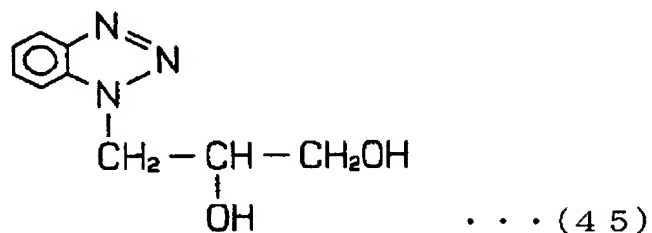
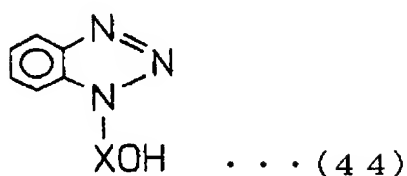
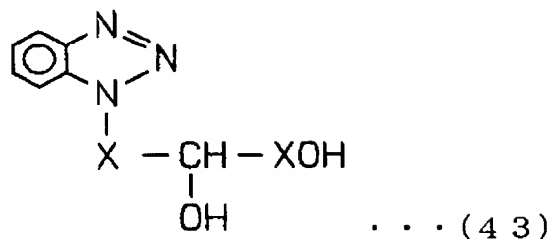
[0091] R¹がヒドロキシ基と3級アミノ基とを有するアルキル基である一般式(38)で表されるベンゾトリアゾール誘導体は、一般式(41)で表される化合物を含む。一般式(41)で表される化合物の具体例としては、例えば、化学式(42)で表される1-[N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾールが挙げられる。

[0092] [化22]



[0093] R^1 がヒドロキシ基を有するアルキル基である一般式(38)で表されるベンゾトリアゾール誘導体は、一般式(43)で表される化合物及び一般式(44)で表される化合物を含む。一般式(43)で表される化合物及び一般式(44)で表される化合物の具体例としては、例えば、化学式(45)で表される1-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、及び化学式(46)で表される1-(ヒドロキシメチル)ベンゾトリアゾールが挙げられる。

[0094] [化23]



[0095] 一般式(39)、(41)、(43)及び(44)において、Xはアルキレン基を表す。

[0096] 第2研磨用組成物は、二種類以上の防食剤を含有してもよい。上記した防食剤の中では、導体膜15の表面を保護する作用が特に強いため、化学式(42)で表される1-[N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾールが最も好ましい。

[0097] 第2研磨用組成物中の防食剤の含有量は、好ましくは0.001〜3質量%、より好ましくは0.01〜0.3質量%である。防食剤の含有量が0.001質量%未満である場合には、導体膜15の表面を保護する作用及びディッシングの発生を抑制する作用が不足するせいで、研磨後の導体膜15の表面に荒れが発生したりディッシング深さが増大したりする虞がある。防食剤の含有量が3質量%を超える場合には、導体膜15

を研磨する第2研磨用組成物の能力が不足する虞がある。

- [0098] 成分(j)、すなわち完全けん化型ポリビニルアルコールは、第2研磨用組成物を用いて研磨された後の研磨対象物の表面に段差が生じるのを抑制する作用を有する。完全けん化型ポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニルをけん化(加水分解)して得られる、けん化度が98.0モル%以上のポリビニルアルコールである。完全けん化型ポリビニルアルコールの分子量は、一般的には10000〜500000程度であるが、水溶性が良好であるため、100000以下であることが好ましい。
- [0099] 第2研磨用組成物中の完全けん化型ポリビニルアルコールの含有量は、好ましくは0.001〜1.0質量%、より好ましくは0.005〜0.5質量%である。完全けん化型ポリビニルアルコールの含有量が0.001質量%未満である場合及び1.0質量%を超える場合には、ディッシング深さが増大する虞がある。ただし、完全けん化型ポリビニルアルコールの含有量が増加するにつれて、導体膜15を研磨する第2研磨用組成物の能力は向上する。
- [0100] 成分(f)、すなわち水は、第2研磨用組成物中の水以外の成分を溶解又は分散する媒質としての役割を有する。水は、不純物をできるだけ含有しないことが好ましい。具体的には、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後にフィルタを通して異物を除去した純水や超純水、又は蒸留水が好ましい。
- [0101] 第2研磨用組成物のpHは、好ましくは1.5〜4、より好ましくは2〜3である。第2研磨用組成物のpHが1.5未満である場合には、第2研磨用組成物の取扱性が低下する。第2研磨用組成物のpHが4を超える場合には、バリア膜14を研磨する第2研磨用組成物の能力が不足する虞がある。第2研磨用組成物は、第2研磨用組成物中の酸の含有量を増減することによって調整されてもよい。
- [0102] 第2研磨用組成物は、水に成分(g)〜(j)を添加して混合することにより調製される。混合の際には、翼式攪拌機又は超音波分散機等を用いてもよい。成分(g)〜(j)を水に添加する順序は限定されない。
- [0103] 第2研磨用組成物は、酸化剤をさらに含有してもよい。酸化剤は、銅含有金属を酸化することにより、コロイダルシリカによる導体膜15の機械的研磨を促進する作用を有する。酸化剤は、過酸化水素、硝酸、過マンガン酸カリウム、又は過硫酸塩であつ

てもよく、中でも酸化力の高い過酸化水素が好ましい。

- [0104] 酸化剤を含有する場合、第2研磨用組成物中の酸化剤の含有量は、好ましくは0.1〜20質量%、より好ましくは0.1〜5質量%である。酸化剤の含有量が0.1質量%未満である場合には、研磨対象物を研磨する第2研磨用組成物の能力はあまり向上しない。酸化剤の含有量が20質量%を超える場合には、ディッシング深さが増大する虞がある。
- [0105] 第2研磨用組成物が酸化剤を含有する場合には、第2研磨用組成物は、酸化剤と他の成分とに分けた状態で調製及び保存されてもよい。この場合、使用する直前に酸化剤と他の成分とが混合されることにより第2研磨用組成物は調製される。これによれば、保存時に第2研磨用組成物中で酸化剤が分解するのを抑制することができる。
- [0106] 第2研磨用組成物は、必要に応じて、増粘剤、消泡剤、防腐剤等をさらに含有してもよい。
- [0107] 第2研磨用組成物を用いて第2研磨工程の化学機械研磨を行う際には、導体膜15の表面に研磨用組成物を供給しながら研磨パッドを導体膜15の表面に押し付けて研磨パッドを回転させる。
- [0108] 第1実施形態によれば以下の利点が得られる。
- [0109] 第1研磨工程終了時のディッシング深さは、第1研磨用組成物中の界面活性剤及び防食剤の作用により低減される。第1研磨工程終了時のエロージョン深さは、第1研磨工程の化学機械研磨において第1研磨用組成物を用いることにより低減される。従って、第1研磨用組成物によれば、第1研磨工程中のディッシング及びエロージョンの発生が抑制される。また、第1研磨用組成物は、カルボン酸及び酸化剤の作用により、導体膜15を研磨する能力に優れる。
- [0110] 第2研磨工程終了時のディッシング深さ及びエロージョン深さは、第2研磨用組成物中の完全けん化型ポリビニルアルコールの作用により低減される。従って、第2研磨用組成物によれば、第2研磨工程中のディッシング及びエロージョンの発生が抑制される。また、第2研磨用組成物は、コロイダルシリカ及び酸の作用により、バリア膜14を研磨する能力に優れる。完全けん化型ポリビニルアルコールは、研磨対象物を

研磨する第2研磨用組成物の能力を適度に弱めることにより、表面段差の原因となるディッシング及びエロージョンの発生を抑制するものと推測される。なお、ディッシング及びエロージョンの発生を抑制する作用は、部分けん化型ポリビニルアルコールには備わっておらず、完全けん化型ポリビニルアルコールに特有である。

- [0111] 第1研磨工程終了時、場合によっては、トレンチ13の外に位置する導体膜15の部分が多く残留することがある。この場合、第2研磨工程の化学機械研磨において、バリア膜14のみならず、残留している大量の導体膜15も除去する必要がある。上述したように、導体膜15を研磨する第2研磨用組成物の能力は、第2研磨用組成物中の完全けん化型ポリビニルアルコールの含有量が増加するにつれて向上する。従って、第1研磨工程終了時に残留している、トレンチ13の外に位置する導体膜15の部の量に応じて、第2研磨用組成物中の完全けん化型ポリビニルアルコールの含有量を調整することにより、第2研磨工程の化学機械研磨を良好に行うことが可能である。
- [0112] 第2研磨用組成物中のコロイダルシリカが $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径の第1コロイダルシリカと $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.05\mu\text{m}$ 未満の平均粒子径の第2コロイダルシリカの混合物である場合には、第1コロイダルシリカの作用により絶縁膜12を研磨する第2研磨用組成物の能力が向上し、第2コロイダルシリカの作用によりバリア膜14を研磨する第2研磨用組成物の能力が向上する。従って、第2研磨工程の化学機械研磨の効率が向上する。第1研磨工程終了時のデバイス表面の平坦性が悪い場合には、バリア膜14を研磨する能力だけでなく絶縁膜12を研磨する能力も高い第1コロイダルシリカと第2コロイダルシリカを含有する第2研磨用組成物は特に有用である。
- [0113] 以下、本発明の第2実施形態について説明する。
- [0114] 第2実施形態に係る第1研磨用組成物は、第1実施形態に係る第1研磨用組成物と相違する。第2実施形態に係る第1研磨用組成物は、 α -アミノ酸からなる成分(A)と、ベンゾトリアゾール誘導体からなる成分(B)と、ケイ素酸化物からなる成分(C)と、界面活性剤からなる成分(D)と、酸化剤からなる成分(E)と、水からなる成分(F)とを含有する。
- [0115] 成分(A)、すなわち α -アミノ酸は、銅とキレート結合する作用を有し、これにより導

体膜15を研磨する第1研磨用組成物の能力の向上に寄与する。 α -アミノ酸はまた、ディッシング深さを低減する作用も有する。 α -アミノ酸の具体例としては、例えば、アラニン、グリシン、及びバリンが挙げられる。その中でも、ディッシング深さを低減する作用が強く、尚かつ水溶性が良好であるため、アラニンが好ましい。第1研磨用組成物は、二種類以上の α -アミノ酸を含有してもよい。

- [0116] 第1研磨用組成物中の α -アミノ酸の含有量は、好ましくは0.01〜2質量%、より好ましくは0.4〜1.5質量%である。 α -アミノ酸の含有量が0.01質量%未満である場合には、ディッシング深さを低減する第1研磨用組成物の作用が弱まるせいで、ディッシング深さが増大する虞がある。 α -アミノ酸の含有量が2質量%を超える場合には、 α -アミノ酸の濃度が高すぎるせいでかえって導体膜15を研磨する第1研磨用組成物の能力が低下する虞がある。
- [0117] 成分(B)、すなわちベンゾトリアゾール誘導体は上記一般式(28)で表される。ベンゾトリアゾール誘導体は、酸化剤による腐食から銅含有金属を保護することにより、導体膜15の表面の腐食を防止する作用を有する。防食剤はまた、導体膜15が過剰に研磨されるのを抑制することにより、ディッシングの発生を抑制する作用も有する。ベンゾトリアゾール誘導体の具体例としては、例えば、1-(1,2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾール等を含む上記一般式(29)で表される化合物、1-[N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール等を含む上記一般式(31)で表される化合物、並びに1-(2,3-ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール及び1-(ヒドロキシメチル)ベンゾトリアゾール等を含む上記一般式(33)又は(34)で表される化合物が挙げられる。
- [0118] 第1研磨用組成物中のベンゾトリアゾール誘導体の含有量は、好ましくは0.1質量%以下である。ベンゾトリアゾール誘導体が一般式(29)で表される化合物である場合には、第1研磨用組成物中のベンゾトリアゾール誘導体の含有量は、好ましくは0.0005〜0.01質量%、より好ましくは0.002〜0.008質量%である。ベンゾトリアゾール誘導体が一般式(31)で表される化合物である場合には、第1研磨用組成物中のベンゾトリアゾール誘導体の含有量は、好ましくは0.00005〜0.005質量%、より好ましくは0.0001〜0.001質量%である。ベンゾトリアゾール誘導体一般式(3

3)又は(34)で表される化合物である場合には、第1研磨用組成物中のベンゾトリアゾール誘導体の含有量は、好ましくは0.001〜0.1質量%、より好ましくは0.003〜0.005質量%である。

- [0119] ベンゾトリアゾール誘導体の含有量が少なすぎる場合には、導体膜15の表面を保護する作用及びディッシングの発生を抑制する作用が不十分なせいで、研磨後の導体膜15の表面に荒れが発生したりディッシング深さが増大したりする虞がある。ベンゾトリアゾール誘導体の含有量が多すぎる場合には、銅含有金属を研磨する第1研磨用組成物の能力が不足するせいで、取り除かれるべき導体膜15が研磨後に絶縁膜12の上に残る虞がある。
- [0120] 成分(C)、すなわちケイ素酸化物は、第1実施形態に係る第1研磨用組成物中のケイ素酸化物と同じであるので、その説明は省略する。
- [0121] 成分(D)、すなわち界面活性剤は、ディッシング深さを低減することによってディッシングの発生を抑制する作用を有する。界面活性剤の具体例としては、例えば、上記化学式(18)で表されるヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノールアミン、上記化学式(19)で表されるヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、上記化学式(20)で表されるポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム、上記化学式(21)で表されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、上記化学式(22)で表されるドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、上記化学式(23)で表されるポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸二ナトリウム、上記化学式(24)で表されるジオクチル系のスルホコハク酸塩、上記化学式(25)で表されるポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、及び上記化学式(26)で表されるジイソブチルジメチルブチンジオールポリオキシエチレングリコールエーテルが挙げられる。
- [0122] 第1研磨用組成物中の界面活性剤の含有量は、好ましくは0.025〜0.2質量%、より好ましくは0.03〜0.1質量%である。界面活性剤の含有量が0.025質量%未満である場合には、ディッシング深さがあまり低減されないせいで、ディッシングの発生が抑制されない虞がある。界面活性剤の含有量が0.2質量%を超える場合には、銅含有金属の研磨が強く抑制されすぎるせいで、取り除かれるべき導体膜15が研磨

後に絶縁膜12の上に残る虞がある。

- [0123] 成分(E)、すなわち酸化剤は、第1実施形態に係る第1研磨用組成物中の酸化剤と同じであるので、その説明は省略する。
- [0124] 成分(F)、すなわち水は、第1実施形態に係る第1研磨用組成物中の水と同じであるので、その説明は省略する。
- [0125] 第2実施形態によれば以下の利点が得られる。
- [0126] 第1研磨工程終了時のディッシング深さは、第1研磨用組成物中の α -アミノ酸、ベンゾトリアゾール誘導体及び界面活性剤の作用により低減される。第1研磨工程終了時のエロージョン深さは、第1研磨工程の化学機械研磨において第1研磨用組成物を用いることにより低減される。従って、第1実施形態に係る第1研磨用組成物の場合と同様、第2実施形態に係る第1研磨用組成物によれば、第1研磨工程中のディッシングの発生が抑制される。また、第1研磨用組成物は、 α -アミノ酸及び酸化剤の作用により、導体膜15を研磨する能力に優れる。
- [0127] 前記実施形態は次のように変更されてもよい。
- [0128] 第1研磨用組成物及び第2研磨用組成物はそれぞれ、原液を水で希釈することによって調製されてもよい。第2研磨用組成物の原液には、コロイダルシリカの凝集を抑制するべく、分散安定剤が添加されることが好ましい。
- [0129] 第1研磨工程の化学機械研磨は、二つの副工程に分けて行われてもよい。例えば、第1研磨工程の化学機械研磨は、図1(b)に示すように初期凹部16をほぼ消失させるべく、トレンチ13の外に位置する導体膜15の部分の一部を化学機械研磨によって取り除く第1副工程と、図1(c)に示すようにバリア膜14の上面が露出するように、トレンチ13の外に位置する導体膜15の部分の別の一部を化学機械研磨によって取り除く第2副工程とに分けて行われてもよい。この場合、第1副工程と第2副工程の両方の化学機械研磨において、第1実施形態に係る第1研磨用組成物が用いられてもよいし、あるいは第2実施形態に係る第1研磨用組成物が用いられてもよい。第2副工程の化学機械研磨において第1又は第2実施形態に係る第1研磨用組成物が用いられる場合には、第1副工程の化学機械研磨において用いられる研磨用組成物は、第1及び第2実施形態に係る第1研磨用組成物以外のものであってもよい。第1副

工程の化学機械研磨において用いられる、第1及び第2実施形態に係る第1研磨用組成物以外の研磨用組成物は、例えば、酸化ケイ素及び酸化アルミニウムのいずれか一方と、グリシン及び α -アラニンのいずれか一方と、過酸化水素と、水とを含有するものであってもよい。

[0130] 第2研磨用組成物は、第1研磨工程の化学機械研磨において用いられてもよい。この場合、第2研磨用組成物中の完全けん化ポリビニルアルコールの含有量は、好ましくは0.005質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上である。完全けん化ポリビニルアルコールの含有量を上記のように設定した場合には、銅含有金属(導体膜15)を研磨する第2研磨用組成物の能力が向上する。

[0131] 次に、本発明の実施例及び比較例を説明する。

[0132] 実施例1〜31及び比較例1〜11に係る第1研磨用組成物を調製するべく、表1及び表2に示す各成分を水に混合した。実施例1〜31及び比較例1〜11に係る各第1研磨用組成物のpHを測定した結果を表1及び表2に示す。

[0133] 実施例1〜31及び比較例1〜11に係る各第1研磨用組成物を用いて第1研磨条件に従って銅ブランケットウエハを研磨した。銅ブランケットウエハは、電解メッキ法により8インチシリコンウエハの上に銅膜が形成されてなるものである。研磨前後の銅ブランケットウエハの厚みを、国際電気システムサービス株式会社製のシート抵抗機“VR-120”を用いて測定した。測定された研磨前後のウエハの厚みから研磨によるウエハの厚み減少量を求めた。こうして求められる厚み減少量を研磨時間で除することによって得られる研磨速度を表1及び表2の“研磨速度”欄に示す。

[0134] <第1研磨条件>

研磨機:アブライドマテリアルズ社製の片面CMP装置“Mirra”、

研磨パッド:ロデール社製のポリウレタン製の積層研磨パッド“IC-1000/Suba400”、

研磨圧力:2psi(=約13.8kPa)、

定盤回転数:60rpm、

第1研磨用組成物の供給速度:200ml/min、

キャリア回転数:60rpm

研磨時間: 1分間

- [0135] 株式会社フジインコーポレーテッド製の研磨スラリー“PLANERELITE-7102”を用いて第2研磨条件に従って銅パターンウエハを研磨した。銅パターンウエハは、厚さ1000nmの銅膜を備えるSEMATECH社製の銅パターンウエハ(854マスクパターン)であり、これは深さ800nmの初期凹部16を有している。研磨後の銅パターンウエハの銅膜の厚みが研磨前の銅パターンウエハの銅膜の厚みの70%になった時点で研磨を終了した。このプロセスは、第1研磨工程の第1副工程の化学機械研磨プロセスに相当する。次に、第1副工程の化学機械研磨プロセスに供された後の銅パターンウエハを、実施例1〜31及び比較例1〜11に係る各第1研磨用組成物を用いて第1研磨条件に従って研磨した。バリア膜14の上面が露出したことを示すエンドポイントシグナルが検出された後、さらに、200nmの厚さの銅膜を研磨するのに要する時間だけ余分に研磨を続けてから研磨を終了した。このプロセスは、第1研磨工程の第2副工程の化学機械研磨プロセスに相当する。その後、100 μ mの幅を有する配線17が形成されている領域のディッシング深さを測定した。ディッシング深さは、接触式の表面測定装置であるケーエルエー・テンコール社製のプロフィラ“HRP340”を用いて測定した。この測定の結果を表1及び表2の“ディッシング深さ”欄に示す。同欄中の“-(ハイフン)”は、ウエハが研磨されていないせいでディッシング深さの測定が不可能であったことを表す。
- [0136] 第1副工程及び第2副工程の化学機械研磨プロセスに供された後の銅パターンウエハに関して、配線17が形成されていない領域の絶縁膜12の上に残っている銅含有金属の量を測定した。銅含有金属の残留量は、NIKON社製の微分干渉顕微鏡“OPTIPHOTO300”を用いて測定した。こうして測定される銅含有金属の残留量に基づいて、実施例1〜31及び比較例1〜11に係る各第1研磨用組成物を優(◎)、良(○)、可(△)、不良(×)の四段階で評価した。すなわち、銅含有金属の残留が全く見られない場合には優、斑点状の銅含有金属の残留がわずかに見られる場合には良、斑点状の銅含有金属の残留が全体にわたって見られる場合には可、配線を確認することができないほど大量の銅含有金属が全体にわたって残留している場合には不良と評価した。この評価の結果を表1及び表2の“銅含有金属の残留量”欄に

示す。

[0137] <第2研磨条件>

研磨機:アプライドマテリアルズ社製の片面CMP装置“Mirra”、
研磨パッド:ロデール社製のポリウレタン製の積層研磨パッド“IC-1400”、
研磨圧力:2.0psi(=約13.8kPa)、
定盤回転数:100rpm、
研磨用組成物の供給速度:200ml/min、
キャリア回転数:100rpm

[0138] 調製直後の実施例1〜31及び比較例1〜11に係る第1研磨用組成物と、調整してから密閉容器内でしばらく保存した後の実施例1〜31及び比較例1〜11に係る第1研磨用組成物を用いて第1研磨条件に従って銅ブランケットウエハをそれぞれ研磨した。研磨前後のウエハの厚みから各研磨速度を算出し、保存による各第1研磨用組成物の研磨速度の低下の程度に基づいて、実施例1〜31及び比較例1〜11に係る各第1研磨用組成物のポットライフを優(◎)、良(○)、可(△)、不良(×)の四段階で評価した。すなわち、2週間以上保存した後の第1研磨用組成物で得られる研磨速度が調製直後の第1研磨用組成物で得られる研磨速度の90%よりも大きい場合には優、1週間以上2週間未満保存した後の第1研磨用組成物で得られる研磨速度が調製直後の第1研磨用組成物で得られる研磨速度の90%を下回る場合には良、3日以上1週間未満保存した後の第1研磨用組成物で得られる研磨速度が調製直後の第1研磨用組成物で得られる研磨速度の90%を下回る場合には可、3日未満保存した後の第1研磨用組成物で得られる研磨速度が調製直後の第1研磨用組成物で得られる研磨速度の90%を下回る場合には不良と評価した。この評価の結果を表1及び表2の“ポットライフ”欄に示す。

[0139] [表1]

	界面活性剤 (質量百分率)		ケイ素酸化物 (質量百分率)	カルボン酸 (質量百分率)	防食剤 (質量百分率)	酸化剤 (質量百分率)	pH	研磨速度 (nm/分)	ディッシング深さ (nm)	銅含有金属の 残留量	ポットライフ
Ex. 1	A1 0.01%	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	800	100	◎	△
Ex. 2	A1 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	600	20	○	△
Ex. 3	A1 0.05%	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	400	10	△	△
Ex. 4	A1 0.1%	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	300	5	△	△
Ex. 5	A1 0.02%	D 0.005%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	800	100	○	△
Ex. 6	A1 0.02%	D 0.05%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	500	15	△	△
Ex. 7	A1 0.02%	D 0.1%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	400	10	△	△
Ex. 8	A1 0.035%	-	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	450	20	○	△
Ex. 9	A1 0.025%	D 0.01%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	600	20	△	△
Ex. 10	A1 0.015%	D 0.02%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	700	60	△	△
Ex. 11	A1 0.005%	D 0.03%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	800	100	○	△
Ex. 12	A2 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	600	20	○	△
Ex. 13	A3 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	600	20	○	△
Ex. 14	B1 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	400	40	○	○
Ex. 15	B2 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	800	100	◎	△
Ex. 16	B2 0.12%	D 0.05%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	600	30	○	△
Ex. 17	C1 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	800	100	○	△
Ex. 18	C1 0.06%	D 0.06%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	600	30	○	△
Ex. 19	C2 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	800	100	○	△
Ex. 20	C2 0.09%	D 0.06%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	700	30	○	△
Ex. 21	A1 0.02%	E 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	700	50	◎	△
Ex. 22	A1 0.02%	D 0.015%	CS1 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	550	15	△	△
Ex. 23	A1 0.02%	D 0.015%	CS3 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	650	50	△	△
Ex. 24	A1 0.02%	D 0.015%	FS3 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	600	45	○	△
Ex. 25	A1 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Gly 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	800	50	○	△
Ex. 26	A1 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Val 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	400	15	△	△
Ex. 27	A1 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Cit 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	900	120	○	△

	界面活性剤 (質量百分率)		ケイ素酸化物 (質量百分率)	カルボン酸 (質量百分率)	防食剤 (質量百分率)	酸化剤 (質量百分率)	pH	研磨速度 (nm/分)	ディッピング深さ (nm)	銅含有金属の 残留量	ポットライフ
Ex. 28	A1 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Oxa 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	400	120	○	△
Ex. 29	A1 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	H 0.0005%	APS 1%	9.5	600	20	○	△
Ex. 30	A1 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	I 0.005%	APS 1%	9.5	600	20	○	△
Ex. 31	A1 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	HPO 1%	9.5	300	100	○	○
C.Ex. 1	-	-	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	1000	250	○	△
C.Ex. 2	-	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	800	150	○	△
C.Ex. 3	-	E 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	800	150	○	△
C.Ex. 4	-	F 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	800	150	○	△
C.Ex. 5	A1 0.02%	D 0.015%	-	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	40	-	×	△
C.Ex. 6	A1 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	-	G 0.01%	APS 1%	9.5	300	200	○	△
C.Ex. 7	A1 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	-	APS 1%	9.5	900	450	◎	△
C.Ex. 8	A1 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	-	9.5	20	-	×	◎
C.Ex. 9	E 0.02%	F 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	800	450	◎	△
C.Ex. 10	E 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	900	150	◎	△
C.Ex. 11	F 0.02%	D 0.015%	CS2 0.5%	Ala 1%	G 0.01%	APS 1%	9.5	1000	150	◎	△

[0141] 表1及び表2の“界面活性剤”欄において、

A1は、ヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノールアミン、

A2は、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、

A3は、ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム、

B1は、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、

B2は、ドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、

C1は、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸二ナトリウム、

C2は、スルホコハク酸塩、

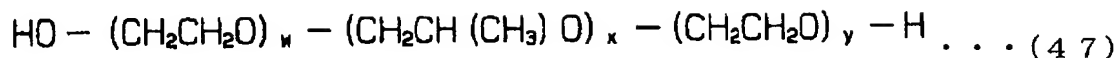
Dは、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、

Eは、ジイソブチルジメチルブチンジオールポリオキシエチレングリコールエーテル、

Fは、化学式(47)で表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエー

テルである。

[0142] [化24]



化学式(47)において、w及びyの合計は164であり、xは31である。

[0143] 表1及び表2の“ケイ素酸化物”欄において、

CS1は、平均粒子径 D_{N4} が0.03 μm のコロイダルシリカ、

CS2は、平均粒子径 D_{N4} が0.05 μm のコロイダルシリカ、

CS3は、平均粒子径 D_{N4} が0.07 μm のコロイダルシリカ、

FS3は、平均粒子径 D_{N4} が0.07 μm のフュームドシリカである。

[0144] ケイ素酸化物の平均粒子径 D_{N4} は、Beckman Coulter,

Inc.製のN4 Plus Submicron Particle Sizerを用いて測定した。コロイダルシリカの20質量%水溶液中の鉄、ニッケル、銅、クロム、亜鉛及びカルシウムの含有量の合計は20ppb以下であった。

[0145] 表1及び表2の“カルボン酸”欄において、

Alaは、アラニン、

Glyは、グリシン、

Valは、バリン、

Citは、クエン酸、

Oxaは、シュウ酸である。

[0146] 表1及び表2の“防食剤”欄において、

Gは、1-(2, 3ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、

Hは、1-[N, N-ビス(ヒドロキシジメチル)アミノメチル]-ベンゾトリアゾール、

Iは、1-(1, 2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾールである。

[0147] 表1及び表2の“酸化剤”欄において、

APSは、過硫酸アンモニウム、

HPOは、過酸化水素である。

[0148] 表1及び表2に示すように、実施例1〜31においては、ディッシング深さが小さく、

ディッシングの発生が抑制されることがわかった。また、実施例1〜31の第1研磨用組成物は、銅含有金属を研磨する能力が高いこともわかった。第1群から選ばれる化合物の含有量が0.05〜0.1質量%である実施例1〜4の第1研磨用組成物、及び、第2群から選ばれる化合物の含有量が0.05〜0.1質量%である実施例5〜7の第1研磨用組成物は、銅含有金属を研磨する能力が高く、しかもディッシング深さを大きく低減することができた。

[0149] 実施例32〜72及び比較例12〜26に係る第2研磨用組成物を調製するべく、表3〜表5に示す各成分を水に混合した。実施例32〜72及び比較例12〜26に係る各第2研磨用組成物のpHを測定した結果を表3〜表5に示す。

[0150] 株式会社フジインコーポレーテッド製の研磨スラリー“PLANERELITE-7102”を用いて前記第2研磨条件に従ってSEMATECH社製の銅パターンウェハ(854マスクパターン)を研磨した。研磨後の銅パターンウェハの銅膜の厚みが研磨前の銅パターンウェハの銅膜の厚みの70%になった時点で研磨を終了した。このプロセスは、第1研磨工程の第1副工程の化学機械研磨プロセスに相当する。次に、第1副工程の化学機械研磨プロセスに供された後の銅パターンウェハを、実施例2に係る第1研磨用組成物を用いて前記第1研磨条件に従って研磨した。バリア膜14の上面が露出したことを示すエンドポイントシグナルが検出された後、さらに、200nmの厚さの銅膜を研磨するのに要する時間だけ余分に研磨を続けてから研磨を終了した。このプロセスは、第1研磨工程の第2副工程の化学機械研磨プロセスに相当する。続いて、第2副工程の化学機械研磨プロセスに供された後の銅パターンウェハを、実施例32〜72及び比較例12〜26に係る各第2研磨用組成物を用いて第3研磨条件に従って研磨した。このプロセスは、第2研磨工程の化学機械研磨プロセスに相当する。第2副工程終了時と第2研磨工程終了時に、100 μ mの幅を有する配線17が形成されている領域のディッシング深さを測定した。ディッシング深さは、接触式の表面測定装置であるケーエルエー・テンコール社製のプロフィラ“HRP340”を用いて測定した。第2副工程終了時に測定されるディッシング深さから第2研磨工程終了時に測定されるディッシング深さを減ずることにより求められる差分の大きさに基づいて、実施例32〜72及び比較例12〜26に係る各第2研磨用組成物を優(◎)、良(○)、可(△)

、不良(×)の四段階で評価した。すなわち、差分が0nm以上である場合には優、差分が-10nm以上0nm未満である場合には良、差分が-20nm以上-10nm未満である場合には可、差分が-20nm未満である場合には不良と評価した。この評価の結果を表3～表5の“表面段差”欄に示す。

[0151] <第3研磨条件>

研磨機:アプライドマテリアルズ社製の片面CMP装置“Mirra”、

研磨パッド:ロデール社製のポリウレタン製の積層研磨パッド“IC-1000/Suba400”、

研磨圧力:2psi(=約13.8kPa)、

定盤回転数:80rpm、

第2研磨用組成物の供給速度:200ml/min、

キャリア回転数:80rpm、

研磨時間:1分間

[0152] 上記のようにして第2研磨工程の化学機械研磨プロセスに供された後の銅パターンウエハと、実施例32～72及び比較例12～26に係る各第2研磨用組成物を用いて第3研磨条件に従って研磨された後の銅ブランケットウエハ及び二酸化ケイ素ブランケットウエハとを用意した。銅ブランケットウエハは、電解めっき法により8インチシリコンウエハの上に銅膜が形成されてなる。二酸化ケイ素ブランケットウエハは、TEOSを出発原料として用いるCVD法により8インチシリコンウエハの上に二酸化ケイ素膜が形成されてなる。用意したウエハを純水中で1分間、超音波洗浄(40kHz)し、さらに、三菱化学(株)製の洗浄剤“SD3000”が添加された純水でスクラブ洗浄した。洗浄後のウエハは、純水ですすいでからスピンドット乾燥した。ケーエルイー・テンコール社製の暗視野パターン付ウエハ欠陥検査装置“AITIII”を用いて、乾燥後の銅パターンウエハ上に存在する0.25 μ m以上の大きさのパーティクル(異物)の個数をカウントした。また、ケーエルイー・テンコール社製のパターンなしウエハ表面異物検査装置“SP1-TBI”を用いて、乾燥後の銅ブランケットウエハ及び二酸化ケイ素ブランケットウエハ上に存在する0.25 μ m以上の大きさのパーティクルの個数をそれぞれカウントした。こうしてカウントされる各ウエハ上のパーティクルの個数に基づいて、実施

例32〜72及び比較例12〜26に係る各第2研磨用組成物を優(◎)、良(○)、可(△)、不良(×)の四段階で評価した。すなわち、銅パターンウエハでカウントされるパーティクルの個数が600以下、銅ブランケットウエハでカウントされるパーティクルの個数が250以下、二酸化ケイ素ブランケットウエハでカウントされるパーティクルの個数が100以下である場合には優、銅パターンウエハでカウントされるパーティクルの個数が601以上1000以下、銅ブランケットウエハでカウントされるパーティクルの個数が251以上500以下、二酸化ケイ素ブランケットウエハでカウントされるパーティクルの個数が101以上200以下である場合には良、銅パターンウエハでカウントされるパーティクルの個数が1001以上2000以下、銅ブランケットウエハでカウントされるパーティクルの個数が501以上1000以下、二酸化ケイ素ブランケットウエハでカウントされるパーティクルの個数が201以上400以下である場合には可、銅パターンウエハでカウントされるパーティクルの個数が2001以上、銅ブランケットウエハでカウントされるパーティクルの個数が1001以上、二酸化ケイ素ブランケットウエハでカウントされるパーティクルの個数が401以上である場合には不良と評価した。この評価の結果を表3〜表5の“洗浄性”欄に示す。

[0153] 洗浄及び乾燥後の銅パターンウエハ、銅ブランケットウエハ及び二酸化ケイ素ブランケットウエハ上のパーティクルから無作為に100個のパーティクルを抽出した。その抽出したパーティクルがウエハの表面欠陥に該当するものであるか否かを分析した。抽出した100個のパーティクルに占める表面欠陥に該当するパーティクルの数の比率を計算した。こうして計算された比率に基づいて、実施例32〜72及び比較例12〜26に係る各第2研磨用組成物を優(◎)、良(○)、可(△)、不良(×)の四段階で評価した。すなわち、表面欠陥に該当するパーティクルの数の比率が5%未満である場合には優、5%以上10%未満である場合には良、10%以上20%未満である場合には可、20%以上である場合には不良と評価した。この評価の結果を表3〜表5の“表面欠陥”欄に示す。

[0154] 調製直後の実施例32〜72及び比較例12〜26に係る第2研磨用組成物と、調整してから43℃の恒温槽内でしばらく保存した後の実施例32〜72及び比較例12〜26に係る第2研磨用組成物を用いて第3研磨条件に従って二酸化ケイ素ブランケット

ウエハをそれぞれ研磨した。研磨前後のウエハの厚みから各研磨速度を算出し、保存による各第2研磨用組成物の研磨速度の低下の程度に基づいて、実施例32ー72及び比較例12ー26に係る各第2研磨用組成物の安定性を優(◎)、良(○)、可(△)、不良(×)の四段階で評価した。すなわち、2ヶ月以上保存した後の第2研磨用組成物で得られる研磨速度が調製直後の第2研磨用組成物で得られる研磨速度の90%よりも大きい場合には優、1ヶ月以上2ヶ月未満保存した後の第2研磨用組成物で得られる研磨速度が調製直後の第2研磨用組成物で得られる研磨速度の90%を下回る場合には良、1週間以上1ヶ月未満保存した後の第2研磨用組成物で得られる研磨速度が調製直後の第2研磨用組成物で得られる研磨速度の90%を下回る場合には可、1週間未満保存した後の第2研磨用組成物で得られる研磨速度が調製直後の第2研磨用組成物で得られる研磨速度の90%を下回る場合には不良と評価した。この評価の結果を表3ー表5の“安定性”欄に示す。

[0155] 第1副工程及び第2副工程の化学機械研磨プロセスに供された後の銅パターンウエハを、実施例32ー72及び比較例12ー26に係る各第2研磨用組成物を用いて第3研磨条件に従って研磨した。また、実施例32ー72及び比較例12ー26に係る各第2研磨用組成物を用いて第3研磨条件に従って銅ブランケットウエハ、タンタルブランケットウエハ、窒化タンタルブランケットウエハ、二酸化ケイ素ブランケットウエハ及びBlack Diamond(R)ブランケットウエハを研磨した。タンタルブランケットウエハは、スパッタリング法により8インチシリコンウエハの上にタンタル膜が形成されてなる。窒化タンタルブランケットウエハは、スパッタリング法により8インチシリコンウエハの上に窒化タンタル膜が形成されてなる。Black Diamond(R)ブランケットウエハは、アプライドマテリアルズ社製であって、8インチシリコンウエハの上にLow-K材料(低誘電率材料)製の膜が形成されてなる。研磨前後の各ウエハの厚みから算出される研磨速度を表3ー表5の“研磨速度”欄に示す。

[0156] [表3]

	コロイダルシリカ又はそれに代わるケイ素酸化物 (質量百分率)		酸 (質量百分率)	防食剤 (質量百分率)	PVA又は それに代わる 化合物 (質量百分率)	酸化剤 (質量百分率)	pH	表面段差	洗浄性	表面欠陥	安定性	研磨速度 (nm/分)				
												Cu プラシケットウエハ	Ta プラシケットウエハ	TaN プラシケットウエハ	SiO ₂ プラシケットウエハ	Black Diamond® プラシケットウエハ
Ex. 32	-	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	◎	80	45	60	6	10
Ex. 33	CS1 2%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	◎	90	50	70	40	25
Ex. 34	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	◎	100	60	100	60	35
Ex. 35	CS1 7%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	○	100	60	100	70	50
Ex. 36	CS1 10%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	○	120	80	130	90	70
Ex. 37	CS1 5%	-	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	○	◎	◎	◎	80	30	50	60	35
Ex. 38	CS1 5%	CS3 1%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	◎	90	50	70	60	35
Ex. 39	CS1 5%	CS3 4%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	○	100	80	120	70	45
Ex. 40	CS1 5%	CS3 7%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	△	100	80	120	70	45
Ex. 41	CS1 7%	-	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	○	◎	◎	◎	100	35	55	70	50
Ex. 42	CS1 6%	CS3 1%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	◎	100	50	70	65	40
Ex. 43	CS1 4%	CS3 3%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	◎	100	60	100	55	35
Ex. 44	CS1 3%	CS3 4%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	○	90	70	110	50	35
Ex. 45	CS1 2%	CS3 5%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	○	90	70	110	40	30
Ex. 46	-	CS3 7%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	○	90	70	110	20	20
Ex. 47	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.005%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	5.5	○	○	○	◎	100	10	15	60	35
Ex. 48	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.03%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	3.5	○	○	◎	◎	100	30	45	60	35
Ex. 49	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.1%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	1.8	◎	◎	○	◎	100	55	90	60	35
Ex. 50	CS1 5%	CS3 2%	NA 1.0%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	1.2	○	◎	△	◎	100	45	70	60	35
Ex. 51	CS1 5%	CS3 2%	LA 0.06%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	4	○	◎	◎	△	100	40	70	60	35
Ex. 52	CS1 5%	CS3 2%	Cit 0.06%	H 0.05%	PVA ⁺ 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.6	○	◎	◎	△	100	40	70	60	35

[0157] [表4]

	コロイダルシリカ又はそれに代わるケイ素酸化物 (質量百分率)		酸 (質量百分率)	防食剤 (質量百分率)	PVA又はそれに代わる化合物 (質量百分率)	酸化剤 (質量百分率)	pH	表面段差	洗浄性	表面欠陥	安定性	研磨速度 (nm/分)				
												Cu プラズマジェットウエハ	Ta プラズマジェットウエハ	TaN プラズマジェットウエハ	SiO ₂ プラズマジェットウエハ	Black Diamond® プラズマジェットウエハ
Ex. 53	CS1 5%	CS3 2%	Oxa 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*1} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.6	○	◎	◎	△	50	50	70	60	10
Ex. 54	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.001%	PVA ^{*1} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	○	◎	◎	◎	130	65	110	60	35
Ex. 55	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.01%	PVA ^{*1} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	○	◎	◎	◎	120	65	110	60	35
Ex. 56	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.1%	PVA ^{*1} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	◎	100	60	100	60	35
Ex. 57	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.5%	PVA ^{*1} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	◎	90	55	90	60	35
Ex. 58	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	G 0.05%	PVA ^{*1} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	○	◎	◎	◎	130	65	110	60	35
Ex. 59	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	J 0.05%	PVA ^{*1} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	◎	100	60	100	60	35
Ex. 60	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*1} 0.005%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	○	◎	◎	◎	30	80	120	60	35
Ex. 61	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*1} 0.01%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	◎	65	80	120	60	35
Ex. 62	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*1} 0.05%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	◎	100	60	100	60	35
Ex. 63	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*1} 0.5%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	○	◎	◎	◎	150	50	80	40	50
Ex. 64	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*2} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	◎	100	75	95	55	20
Ex. 65	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*3} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	◎	100	70	95	55	30
Ex. 66	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*4} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	◎	100	65	100	55	30
Ex. 67	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*1} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	◎	◎	◎	◎	90	60	100	60	30
Ex. 68	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*1} 0.1%	-	2.3	○	◎	◎	◎	25	40	20	50	35
Ex. 69	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*1} 0.1%	H ₂ O ₂ 0.1%	2.3	○	◎	◎	◎	30	40	30	60	35
Ex. 70	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*1} 0.1%	H ₂ O ₂ 0.5%	2.3	◎	◎	◎	◎	60	60	80	60	35
Ex. 71	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*1} 0.1%	H ₂ O ₂ 2%	2.3	○	◎	◎	◎	120	55	80	50	30
Ex. 72	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*1} 0.1%	H ₂ O ₂ 5%	2.3	○	◎	◎	◎	100	50	70	40	20

[0158] [表5]

	コロイダルシリカ又はそれに代わるケイ素酸化物 (質量百分率)		酸 (質量百分率)	防食剤 (質量百分率)	PVA又は それに代わる 化合物 (質量百分率)	酸化剤 (質量百分率)	pH	表面段差	洗浄性	表面欠陥	安定性	研磨速度 (nm/分)				
												Cu フライングカットウエハ	Ta フライングカットウエハ	TaN フライングカットウエハ	SiO ₂ フライングカットウエハ	Black Diamond® フライングカットウエハ
C.Ex. 12	-	-	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*1} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	×	○	△	◎	10	5	5	0	0
C.Ex. 13	FS1 5%	FS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*1} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	×	○	△	△	100	60	100	120	50
C.Ex. 14	FS4 7%	-	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*1} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	×	○	△	△	100	60	100	120	50
C.Ex. 15	CS1 5%	CS3 2%	-	H 0.05%	PVA ^{*1} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	6.7	×	◎	◎	○	10	20	30	30	15
C.Ex. 16	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	-	PVA ^{*1} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	×	◎	◎	◎	110	70	110	60	35
C.Ex. 17	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	-	H ₂ O ₂ 1%	2.3	×	◎	◎	◎	30	70	110	60	10
C.Ex. 18	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*5} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	×	○	△	×	85	25	45	10	45
C.Ex. 19	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*5} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	×	○	△	×	90	25	45	10	45
C.Ex. 20	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*6} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	×	○	△	×	90	20	40	7	45
C.Ex. 21	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	PVA ^{*7} 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	×	○	△	×	90	20	40	5	40
C.Ex. 22	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	A 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	×	×	×	×	5	5	5	5	5
C.Ex. 23	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	B 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	△	◎	○	◎	50	60	100	50	10
C.Ex. 24	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	C 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	△	◎	○	◎	50	40	80	40	10
C.Ex. 25	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	D 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	△	◎	○	◎	50	50	70	60	10
C.Ex. 26	CS1 5%	CS3 2%	NA 0.06%	H 0.05%	E 0.1%	H ₂ O ₂ 1%	2.3	△	◎	○	◎	60	50	90	50	10

[0159] 表3～表5の“コロイダルシリカ又はそれに代わるケイ素酸化物”欄において、

CS1は、平均粒子径 D_{N4} が $0.03\mu\text{m}$ のコロイダルシリカ、

CS3は、平均粒子径 D_{N4} が $0.07\mu\text{m}$ のコロイダルシリカ、

FS1は、平均粒子径 D_{N4} が $0.03\mu\text{m}$ のフュームドシリカ、

FS3は、平均粒子径 D_{N4} が $0.07\mu\text{m}$ のフュームドシリカ、

FS3は、平均粒子径 D_{N4} が $0.18\mu\text{m}$ のフュームドシリカである。

[0160] 表3～表5の“酸”欄において、

NAは、硝酸、

LAは、乳酸、

Citは、クエン酸、

Oxaは、シュウ酸である。

[0161] 表3ー表5の“防食剤”欄において、

Gは、1-(2, 3ジヒドロキシプロピル) ベンゾトリアゾール、

Hは、1-[N, N-ビス(ヒドロキシジメチル)アミノメチル]-ベンゾトリアゾール、

Jは、ベンゾトリアゾールである。

[0162] 表3ー表5の“PVA又はそれに代わる化合物”欄において、

PVA^{*1}は、分子量が10万でけん化度が98モル%以上の完全けん化型ポリビニルアルコール、

PVA^{*2}は、分子量が1万でけん化度が98モル%以上の完全けん化型ポリビニルアルコール、

PVA^{*3}は、分子量が2万でけん化度が98モル%以上の完全けん化型ポリビニルアルコール、

PVA^{*4}は、分子量が6万でけん化度が98モル%以上の完全けん化型ポリビニルアルコール、

PVA^{*5}は、分子量が10万でけん化度が約88モル%の部分けん化型ポリビニルアルコール、

PVA^{*6}は、分子量が2万でけん化度が約88モル%の部分けん化型ポリビニルアルコール、

PVA^{*7}は、分子量が6万でけん化度が約88モル%の部分けん化型ポリビニルアルコール、

Aは、ポリエチレングリコール、

Bは、ポリアクリル酸、

Cは、ラウリル硫酸アンモニウム、

Dは、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、

Eは、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウムである。

[0163] 表3ー表5の“酸化剤”欄において、 H_2O_2 は過酸化水素である。

[0164] 表3ー表5に示すように、実施例32ー72においては、表面段差に関する評価が良

好であった。中でも、防食剤の含有量が0.1〜0.5質量%である実施例56及び実施例57においては、表面段差に関する評価が特に良好であった。実施例62及び実施例63に係る第2研磨用組成物は、実施例60及び実施例61に係る第2研磨用組成物に比べて、研磨対象物が銅ブランケットウエハであるときの研磨速度が高かった。この結果は、完全けん化型ポリビニルアルコールの含有量が0.05〜0.5質量%である第2研磨用組成物は、銅含有金属を研磨する能力が高いことを示唆するものである。実施例71及び実施例72に係る第2研磨用組成物は、実施例68〜70に係る第2研磨用組成物に比べて、研磨対象物が銅ブランケットウエハであるときの研磨速度が高かった。この結果は、酸化剤の含有量が2〜5質量%である第2研磨用組成物は、銅含有金属を研磨する能力が高いことを示唆するものである。

- [0165] 実施例73〜105及び比較例27〜42に係る第1研磨用組成物を調製するべく、表6及び表7に示す各成分を水に混合した。実施例73〜105及び比較例27〜42に係る各第1研磨用組成物のpHを測定した結果を表6及び表7に示す。
- [0166] 実施例73〜105及び比較例27〜42に係る各第1研磨用組成物を用いて前記第1研磨条件に従って銅ブランケットウエハを研磨した。銅ブランケットウエハは、電解メッキ法により8インチシリコンウエハの上に銅膜が形成されてなるものである。研磨前後の銅ブランケットウエハの厚みを、国際電気システムサービス株式会社製のシート抵抗機“VR-120”を用いて測定した。測定された研磨前後のウエハの厚みから研磨によるウエハの厚み減少量を求めた。こうして求められる厚み減少量を研磨時間で除することによって得られる研磨速度を表6及び表7の“研磨速度”欄に示す。
- [0167] 株式会社フジミインコーポレーテッド製の研磨スラリー“PLANERELITE-7102”を用いて前記第2研磨条件に従って銅パターンウエハを研磨した。銅パターンウエハは、厚さ1000nmの銅膜を備えるSEMATECH社製の銅パターンウエハ(854マスクパターン)であり、これは深さ800nmの初期凹部16を有している。研磨後の銅パターンウエハの銅膜の厚みが研磨前の銅パターンウエハの銅膜の厚みの70%になった時点で研磨を終了した。このプロセスは、第1研磨工程の第1副工程の化学機械研磨プロセスに相当する。次に、第1副工程の化学機械研磨プロセスに供された後の銅パターンウエハを、実施例73〜105及び比較例27〜42に係る各第1研磨用組

成物を用いて前記第1研磨条件に従って研磨した。バリア膜14の上面が露出したことを示すエンドポイントシグナルが検出された後、さらに、200nmの厚さの銅膜を研磨するのに要する時間だけ余分に研磨を続けてから研磨を終了した。このプロセスは、第1研磨工程の第2副工程の化学機械研磨プロセスに相当する。その後、100 μ mの幅を有する配線17が形成されている領域のディッシング深さを測定した。ディッシング深さは、接触式の表面測定装置であるケーエルエー・テンコール社製のプロファイラ“HRP340”を用いて測定した。この測定の結果を表6及び表7の“ディッシング深さ”欄に示す。同欄中の“－(ハイフン)”は、ウエハが研磨されていないせいでディッシング深さの測定が不可能であったことを表す。

[0168] 第1副工程及び第2副工程の化学機械研磨プロセスに供された後の銅パターンウエハに関して、配線17が形成されていない領域の絶縁膜12の上に残っている銅含有金属の量を測定した。銅含有金属の残留量は、NIKON社製の微分干渉顕微鏡“OPTIPHOTO300”を用いて測定した。こうして測定される銅含有金属の残留量に基づいて、実施例73～105及び比較例27～42に係る各第1研磨用組成物を優(◎)、良(○)、可(△)、不良(×)の四段階で評価した。すなわち、銅含有金属の残留が全く見られない場合には優、斑点状の銅含有金属の残留がわずかに見られる場合には良、斑点状の銅含有金属の残留が全体にわたって見られる場合には可、配線を確認することができないほど大量の銅含有金属が全体にわたって残留している場合には不良と評価した。この評価の結果を表6及び表7の“銅含有金属の残留量”欄に示す。

[0169] 調製直後の実施例73～105及び比較例27～42に係る第1研磨用組成物と、調整してから密閉容器内でしばらく保存した後の実施例73～105及び比較例27～42に係る第1研磨用組成物を用いて第1研磨条件に従って銅ブランケットウエハをそれぞれ研磨した。研磨前後のウエハの厚みから各研磨速度を算出し、保存による各第1研磨用組成物の研磨速度の低下の程度に基づいて、実施例73～105及び比較例27～42に係る各第1研磨用組成物のポットライフを優(◎)、良(○)、可(△)、不良(×)の四段階で評価した。すなわち、2週間以上保存した後の第1研磨用組成物で得られる研磨速度が調製直後の第1研磨用組成物で得られる研磨速度の90%よりも

大きい場合には優、1週間以上2週間未満保存した後の第1研磨用組成物で得られる研磨速度が調製直後の第1研磨用組成物で得られる研磨速度の90%を下回る場合には良、3日以上1週間未満保存した後の第1研磨用組成物で得られる研磨速度が調製直後の第1研磨用組成物で得られる研磨速度の90%を下回る場合には可、3日未満保存した後の第1研磨用組成物で得られる研磨速度が調製直後の第1研磨用組成物で得られる研磨速度の90%を下回る場合には不良と評価した。この評価の結果を表6及び表7の“ポットライフ”欄に示す。

[0170] [表6]

	α -アミノ酸又は それに代わる 研磨促進剤 (質量百分率)	ベンゾトリアゾール 誘導体又は それに代わる防食剤 (質量百分率)	ケイ素酸化物 (質量百分率)	界面活性剤 (質量百分率)		酸化剤 (質量百分率)	pH	研磨速度 (nm/分)	ディッピング深さ (nm)	銅含有金属の 残留量	ポットライフ
Ex. 73	Ala 0.01%	G 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	1000	100	○	△
Ex. 74	Ala 0.5%	G 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	800	60	○	△
Ex. 75	Ala 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	600	20	○	△
Ex. 76	Ala 1.5%	G 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	400	20	○	△
Ex. 77	Ala 2%	G 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	200	15	△	△
Ex. 78	Ala 1%	G 0.001%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	800	100	○	△
Ex. 79	Ala 1%	G 0.005%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	700	70	○	△
Ex. 80	Ala 1%	G 0.02%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	300	15	△	△
Ex. 81	Gly 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	800	50	○	△
Ex. 82	Val 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	400	15	△	△
Ex. 83	Ala 1%	H 0.0001%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	800	100	○	△
Ex. 84	Ala 1%	H 0.0005%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	600	20	○	△
Ex. 85	Ala 1%	H 0.001%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	300	15	△	△
Ex. 86	Ala 1%	I 0.001%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	800	100	○	△
Ex. 87	Ala 1%	I 0.005%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	600	20	○	△
Ex. 88	Ala 1%	I 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	300	15	△	△
Ex. 89	Gly 1%	H 0.0005%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	800	50	○	△
Ex. 90	Val 1%	H 0.0005%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	400	15	△	△
Ex. 91	Gly 1%	I 0.005%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	800	50	○	△
Ex. 92	Val 1%	I 0.005%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	400	15	△	△
Ex. 93	Ala 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	A2 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	600	20	○	△
Ex. 94	Ala 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	A3 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	600	20	○	△
Ex. 95	Ala 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	B1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	400	40	○	○
Ex. 96	Ala 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	B2 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	800	100	◎	△
Ex. 97	Ala 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	C1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	800	100	○	△

	α -アミノ酸又は それに代わる 研磨促進剤 (質量百分率)	ベンゾトリアノール 誘導体又は それに代わる防食剤 (質量百分率)	ケイ素酸化物 (質量百分率)	界面活性剤 (質量百分率)		酸化剤 (質量百分率)	pH	研磨速度 (nm/分)	ディッピング深さ (nm)	銅含有金属の 残留量	ポットライフ
Ex. 98	Ala 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	C2 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	800	100	○	△
Ex. 99	Ala 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.035%	-	APS 1%	9.5	450	20	○	△
Ex. 100	Ala 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	E 0.015%	APS 1%	9.5	700	50	○	△
Ex. 101	Ala 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	B2 0.02%	E 0.015%	APS 1%	9.5	800	100	◎	△
Ex. 102	Ala 1%	G 0.01%	CS1 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	550	15	△	△
Ex. 103	Ala 1%	G 0.01%	CS3 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	650	50	△	△
Ex. 104	Ala 1%	G 0.01%	FS3 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	600	45	○	△
Ex. 105	Ala 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	HPO 1%	9.5	300	100	○	○
C.Ex. 27	-	-	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	100	-	×	△
C.Ex. 28	-	G 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	300	200	○	△
C.Ex. 29	-	J 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	10	-	×	△
C.Ex. 30	Ala 1%	-	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	900	450	◎	△
C.Ex. 31	Gly 1%	-	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	1100	450	◎	△
C.Ex. 32	Ala 1%	J 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	10	-	×	△
C.Ex. 33	Gly 1%	J 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	20	-	×	△
C.Ex. 34	Ala 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	-	-	APS 1%	9.5	1000	250	○	△
C.Ex. 35	Gly 1%	J 0.01%	CS2 0.5%	-	-	APS 1%	9.5	1200	300	○	△
C.Ex. 36	Ala 1%	G 0.01%	-	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	40	-	×	△
C.Ex. 37	Ala 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	-	9.5	20	-	×	◎
C.Ex. 38	Cit 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	900	120	○	△
C.Ex. 39	LA 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	90	150	○	△
C.Ex. 40	Oxa 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	400	120	○	△
C.Ex. 41	NA 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	100	150	○	△
C.Ex. 42	SA 1%	G 0.01%	CS2 0.5%	A1 0.02%	D 0.015%	APS 1%	9.5	120	150	○	△

表6及び表7の“ α -アミノ酸又はそれに代わる研磨促進剤”欄において、

Alaは、アラニン、

Glyは、グリシン、

Valは、バリン、

Citは、クエン酸、
LAは、乳酸、
Oxaは、シュウ酸、
NAは、硝酸、
SAは、硫酸である。

[0172] 表6及び表7の“ベンゾトリアゾール誘導体又はそれに代わる防食剤”欄において、
Gは、1-(2, 3ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、
Hは、1-[N, N-ビス(ヒドロキシジメチル)アミノメチル]-ベンゾトリアゾール、
Iは、1-(1, 2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾール、
Jは、ベンゾトリアゾールである。

[0173] 表6及び表7の“ケイ素酸化物”欄において、
CS1は、平均粒子径 D_{N4} が $0.03\mu\text{m}$ のコロイダルシリカ、
CS2は、平均粒子径 D_{N4} が $0.05\mu\text{m}$ のコロイダルシリカ、
CS3は、平均粒子径 D_{N4} が $0.07\mu\text{m}$ のコロイダルシリカ、
FS3は、平均粒子径 D_{N4} が $0.07\mu\text{m}$ のフュームドシリカである。

[0174] ケイ素酸化物の平均粒子径 D_{N4} は、Beckman Coulter, Inc.製のN4 Plus Submicron Particle Sizerを用いて測定した。コロイダルシリカの20質量%水溶液中の鉄、ニッケル、銅、クロム、亜鉛及びカルシウムの含有量の合計は20ppb以下であった。

[0175] 表6及び表7の“界面活性剤”欄において、
A1は、ヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノールアミン、
A2は、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、
A3は、ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム、
B1は、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、
B2は、ドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、
C1は、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸二ナトリウム、
C2は、スルホコハク酸塩、
Dは、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、

Eは、ジイソブチルジメチルブチンジオールポリオキシエチレングリコールエーテルである。

- [0176] 表6及び表7の“酸化剤”欄において、
APSは、過硫酸アンモニウム、
HPOは、過酸化水素である。
- [0177] 表6及び表7に示すように、実施例73～105においては、ディッシング深さが小さく、ディッシングの発生が抑制されることがわかった。また、実施例73～105の研磨用組成物は、銅含有金属を研磨する能力が高いこともわかった。
- [0178] 株式会社フジインコーポレーテッド製の研磨スラリー“PLANERELITE-7102”を用いて前記第2研磨条件に従ってSEMATECH社製の銅パターンウェハ（854マスキパターン）を研磨した。このプロセスは、第1研磨工程の第1副工程の化学機械研磨プロセスに相当する。次に、実施例75に係る第1研磨用組成物を用いて前記第1研磨条件に従って銅パターンウェハを研磨した。このプロセスは、第1研磨工程の第2副工程の化学機械研磨プロセスに相当する。続いて、実施例32～72及び比較例12～26に係る各第2研磨用組成物を用いて第3研磨条件に従って銅パターンウェハを研磨した。このプロセスは、第2研磨工程の化学機械研磨プロセスに相当する。第2副工程終了時と第2研磨工程終了時に、100 μ mの幅を有する配線17が形成されている領域のディッシング深さを測定した。第2副工程終了時に測定されるディッシング深さから第2研磨工程終了時に測定されるディッシング深さを減ずることによりそれらの差分の大きさを求めた。求められる差分の大きさは、第2副工程の化学研磨プロセスにおいて実施例75に係る第1研磨用組成物の代わりに実施例2に係る第1研磨用組成物を用いたときに求められる差分の大きさとほぼ同じであった。
- [0179] 上記のようにして第2研磨工程の化学機械研磨プロセスに供された後の銅パターンウェハを洗浄及び乾燥した後、ウェハ上に存在する0.25 μ m以上の大きさのパーティクルの個数をカウントした。カウントされるパーティクルの個数も、第2副工程の化学研磨プロセスにおいて実施例75に係る第1研磨用組成物の代わりに実施例2に係る第1研磨用組成物を用いたときにカウントされるパーティクルの個数とほぼ同じであった。

- [0180] 洗浄及び乾燥後の銅パターンウエハ上のパーティクルから無作為に抽出した100個のパーティクルに占める表面欠陥に該当するパーティクルの数の比率を計算した。この比率もまた、第2副工程の化学研磨プロセスにおいて実施例75に係る第1研磨用組成物の代わりに実施例2に係る第1研磨用組成物を用いたときに計算される比率とほぼ同じであった。
- [0181] 第1副工程及び第2副工程の化学機械研磨プロセスに供された後の銅パターンウエハを、実施例32〜72及び比較例12〜26に係る各第2研磨用組成物を用いて第3研磨条件に従って研磨したとき、研磨前後の各ウエハの厚みから研磨速度を算出した。この研磨速度もまた、第2副工程の化学研磨プロセスにおいて実施例75に係る第1研磨用組成物の代わりに実施例2に係る第1研磨用組成物を用いたときに算出される研磨速度とほぼ同じであった。

請求の範囲

- [1] 半導体デバイスの配線を形成するための研磨に用いられる研磨用組成物であつて、
、
コロイダルシリカと、
酸と、
防食剤と、
完全けん化型ポリビニルアルコールと、
水と
を含有することを特徴とする研磨用組成物。
- [2] 酸化剤をさらに含有することを特徴とする請求項1に記載の研磨用組成物。
- [3] コロイダルシリカの平均粒子径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1又は2に記載の研磨用組成物。
- [4] コロイダルシリカは、平均粒子径が $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $0.3 \mu\text{m}$ 以下の第1コロイダルシリカと平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.05 \mu\text{m}$ 未満の第2コロイダルシリカとを含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の研磨用組成物。
- [5] 酸は、硝酸、塩酸、硫酸、乳酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、酪酸及びマロン酸から選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の研磨用組成物。
- [6] 半導体デバイスの配線(17)を形成するべく、請求項1～5のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いて研磨対象物を研磨することを特徴とする研磨方法。
- [7] 半導体デバイスの配線(17)を形成するべく研磨対象物を研磨する方法であつて、研磨対象物は、トレンチ(13)を有する絶縁膜(12)の上にバリア膜(14)及び導体膜(15)を順に設けてなり、バリア膜及び導体膜はそれぞれ、トレンチの外に位置する部分及びトレンチの中に位置する部分を有しており、前記方法は、
請求項1～5のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いた化学機械研磨によつて、絶縁膜の上面を露出させるべく、トレンチの外に位置する導体膜の部分及びトレンチの外に位置するバリア膜の部分を取り除く工程を備えることを特徴とする方法。
- [8] 半導体デバイスの配線(17)を形成するべく研磨対象物を研磨する方法であつて、

研磨対象物は、トレンチ(13)を有する絶縁膜(12)の上にバリア膜(14)及び導体膜(15)を順に設けてなり、バリア膜及び導体膜はそれぞれ、トレンチの外に位置する部分及びトレンチの中に位置する部分を有しており、前記方法は、

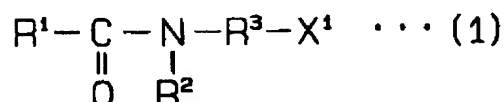
バリア膜の上面を露出させるべく、トレンチの外に位置する導体膜の部分の一部を化学機械研磨によって取り除く工程と、

絶縁膜の上面を露出させるべく、トレンチの外に位置する導体膜の部分の残部及びトレンチの外に位置するバリア膜の部分を化学機械研磨によって取り除く工程とを備え、

トレンチの外に位置する導体膜の部分の一部を取り除くための化学機械研磨では第1研磨用組成物が用いられ、トレンチの外に位置する導体膜の部分の残部及びトレンチの外に位置するバリア膜の部分を取り除くための化学機械研磨では第2研磨用組成物が用いられ、

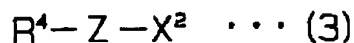
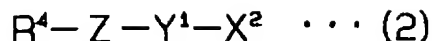
第1研磨用組成物は、界面活性剤とケイ素酸化物とカルボン酸と防食剤と酸化剤と水とを含有し、前記界面活性剤は、一般式(1)～(7)のいずれかで表される化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種を含有し、

[化1]



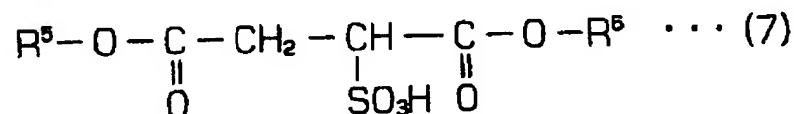
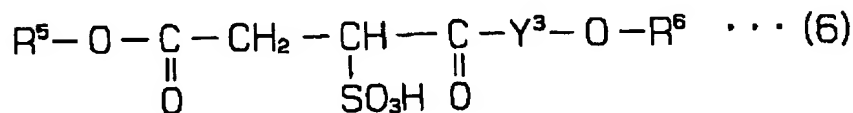
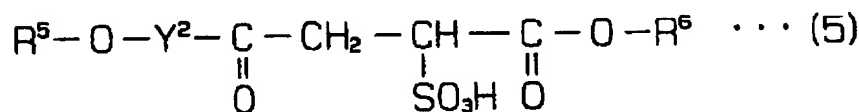
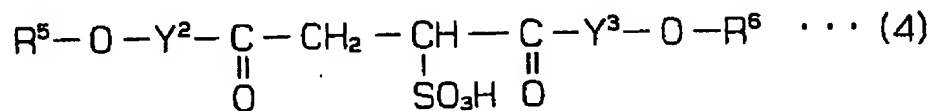
一般式(1)において、 R^1 は、8～16個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 R^2 は、水素原子、メチル基、又はエチル基を表し、 R^3 は、1～8個の炭素原子を有するアルキレン基、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_1-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-$ 、又はそれらのうちの少なくとも二種の組み合わせを表し、 R^3 が $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_1-$ 又は $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-$ を表す場合には、 1 及び m は1～8の整数であり、 R^3 が $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_1-$ と $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-$ の組み合わせを表す場合には、 1 と m の和は8以下の整数であり、 X^1 は、カルボキシ基又はスルホン基を表し、

[化2]



一般式(2)及び(3)において、 R^4 は、8～16個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 Z は、化学式(i)又は(ii)で表される官能基であり、 Y^1 は、 $-(CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-(CH_2CH(CH_3)O)_p-$ 、又は $-(CH_2CH_2O)_n-$ と $-(CH_2CH(CH_3)O)_p-$ の組み合わせを表し、 Y^1 が $-(CH_2CH_2O)_n-$ 又は $-(CH_2CH(CH_3)O)_p-$ を表す場合には、 n 及び p は1～6の整数であり、 Y^1 が $-(CH_2CH_2O)_n-$ と $-(CH_2CH(CH_3)O)_p-$ の組み合わせを表す場合には、 n と p の和は6以下の整数であり、 X^2 は、リン酸基又はスルホン基を表し、

[化3]



一般式(4)～(7)において、 R^5 及び R^6 はそれぞれ、水素原子、ヒドロキシ基、又は8～16個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 Y^2 及び Y^3 はそれぞれ、 $-(CH_2CH_2O)_q-$ 、 $-(CH_2CH(CH_3)O)_r-$ 、又は $-(CH_2CH_2O)_q-$ と $-(CH_2CH(CH_3)O)_r-$ の組み合わせを表し、 Y^2 又は Y^3 が $-(CH_2CH_2O)_q-$ 又は $-(CH_2CH(CH_3)O)_r-$ を表

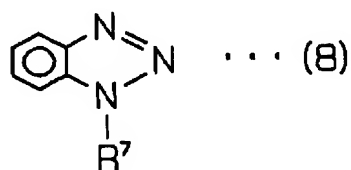
す場合には、 q 及び r は1～6の整数であり、 Y^2 又は Y^3 が $-(CH_2CH_2O)_q-$ と $-(CH_2CH(CH_3)O)_r-$ の組み合わせを表す場合には、 q と r の和は6以下の整数であり、

第2研磨用組成物は、請求項1～5のいずれか一項に記載の研磨用組成物であることを特徴とする方法。

[9] 第1研磨用組成物中のカルボン酸は α -アミノ酸である請求項8に記載の方法。

[10] 第1研磨用組成物中の防食剤は、一般式(8)：

[化4]



で表されるベンゾトリアゾール誘導体であり、一般式(8)において、 R^7 は、カルボキシ基を有するアルキル基、ヒドロキシ基と3級アミノ基とを有するアルキル基、ヒドロキシ基を有するアルキル基、又はそれ以外のアルキル基を表すことを特徴とする請求項8又は9に記載の方法。

[11] 半導体デバイスの配線(17)を形成するべく研磨対象物を研磨する方法であって、研磨対象物は、トレンチ(13)を有する絶縁膜(12)の上にバリア膜(14)及び導体膜(15)を順に設けてなり、バリア膜及び導体膜はそれぞれ、トレンチの外に位置する部分及びトレンチの中に位置する部分を有しており、前記方法は、

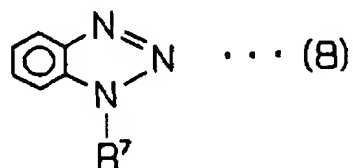
バリア膜の上面が露出するように、トレンチの外に位置する導体膜の部分の一部を化学機械研磨によって取り除く工程と、

絶縁膜の上面が露出するように、トレンチの外に位置する導体膜の部分の残部及びトレンチの外に位置するバリア膜の部分を化学機械研磨によって取り除く工程とを備え、

トレンチの外に位置する導体膜の部分の一部を取り除くための化学機械研磨では第1研磨用組成物が用いられ、トレンチの外に位置する導体膜の部分の残部及びトレンチの外に位置するバリア膜の部分を取り除くための化学機械研磨では第2研磨用組成物が用いられ、

第1研磨用組成物は、 α -アミノ酸とベンゾトリアゾール誘導体とケイ素酸化物と界面活性剤と酸化剤と水を含育し、ベンゾトリアゾール誘導体は一般式(8)：

[化5]



で表され、一般式(8)において、R⁷は、カルボキシ基を有するアルキル基、ヒドロキシ基と3級アミノ基とを有するアルキル基、ヒドロキシ基を有するアルキル基、又はそれ以外のアルキル基を表し、

第2研磨用組成物は、請求項1〜5のいずれか一項に記載の研磨用組成物であることを特徴とする方法。

[図1]

図1 (a)

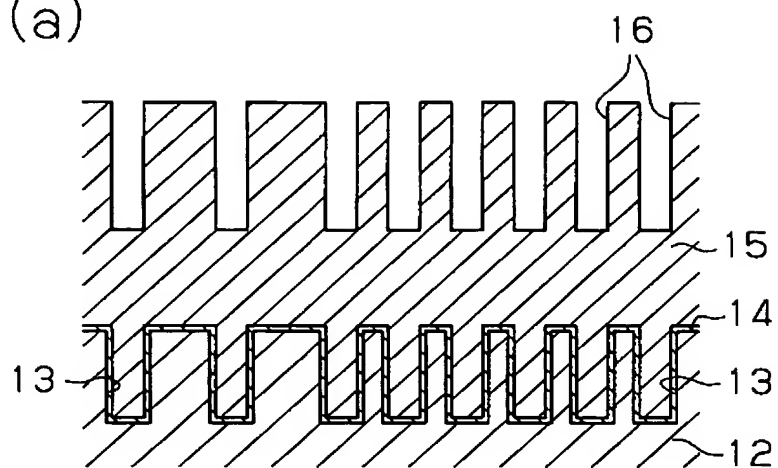


図1 (b)

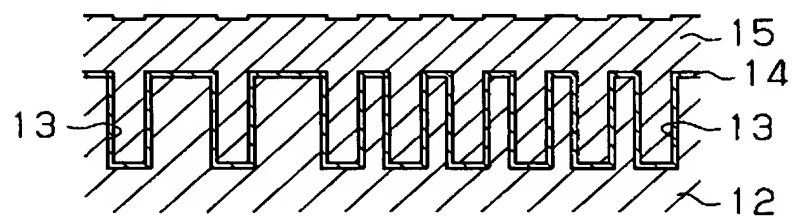


図1 (c)

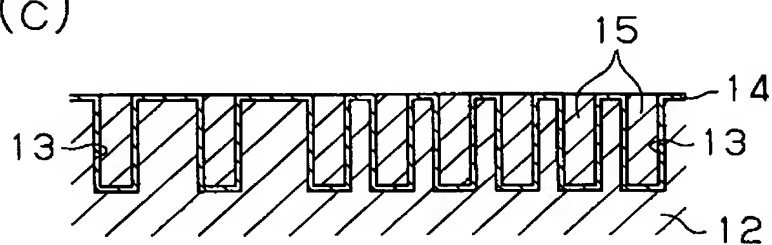
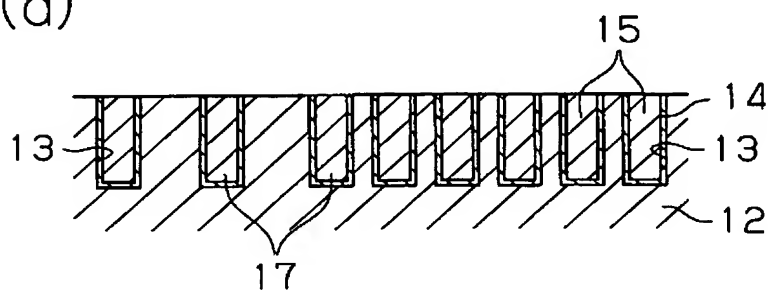


図1 (d)



[図2]

図2 (a)

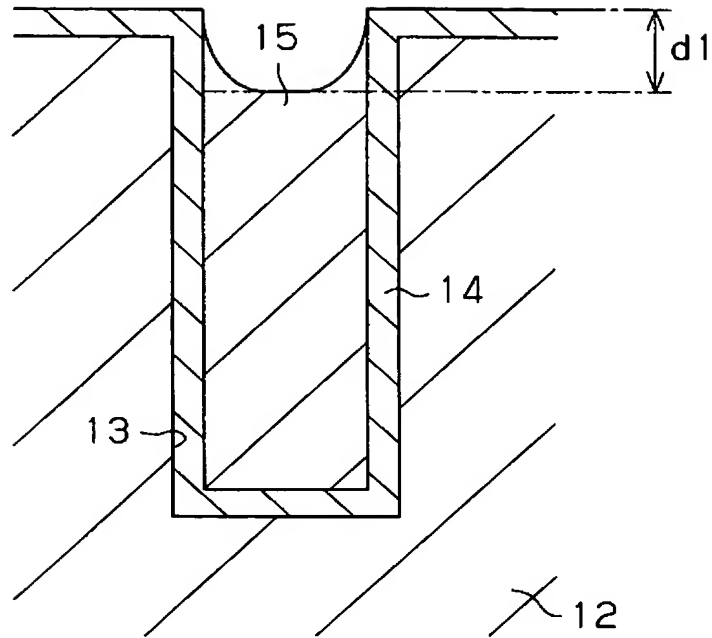
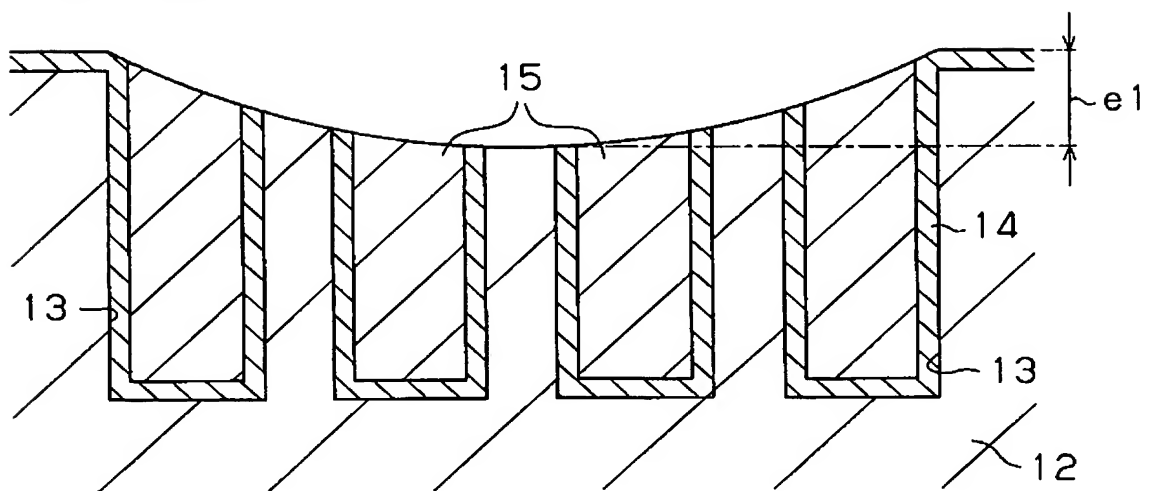


図2 (b)



[図3]

図3 (a)

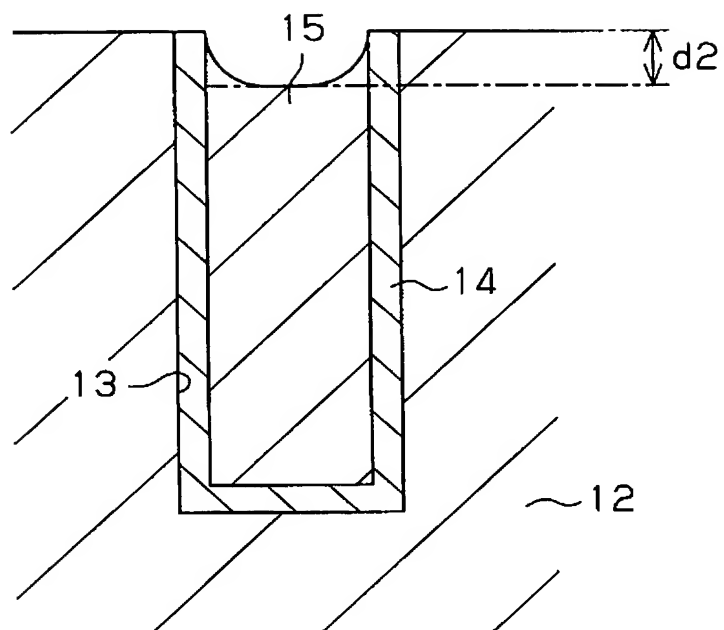
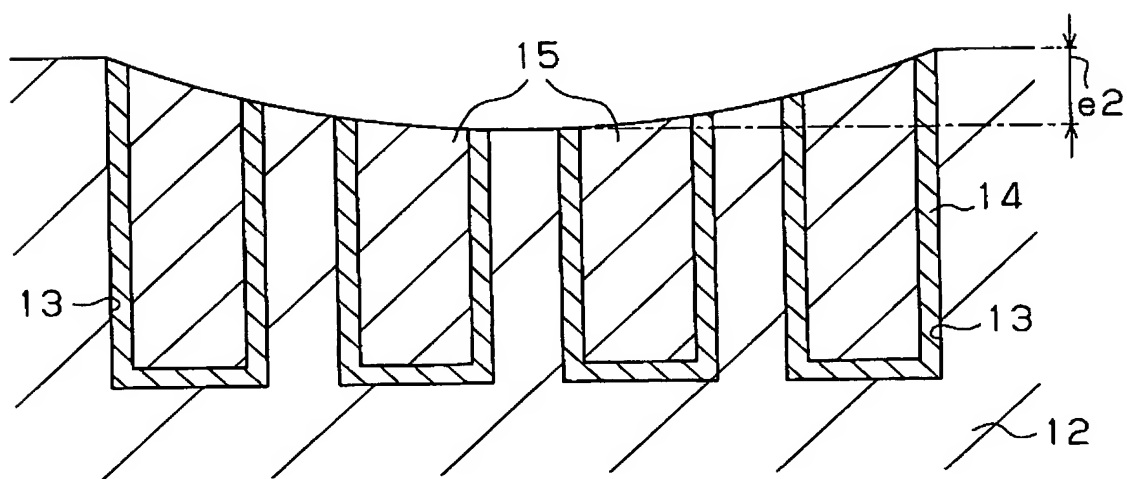


図3 (b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-514374 A (Advanced Micro Devices Inc.), 15 April, 2003 (15.04.03), Claims 1 to 4, 10; page 4, line 28 to page 5, line 8; page 9, line 11 & WO 2001/32794 A1	1-11
Y	JP 2003-124158 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 25 April, 2003 (25.04.03), Claims (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 December, 2004 (24.12.04)

Date of mailing of the international search report
18 January, 2005 (18.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014373

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-243730 A (Tokyo Jiki Insatsu Kabushiki Kaisha), 08 September, 2000 (08.09.00), Claim 1; page 3, left column, line 48 to right column, line 6; page 3, right column, line 39 to page 4, left column, line 15; page 4, right column, line 46 to page 5, left column, line 32 (Family: none)	8-11
A	JP 11-116942 A (Fujimi Inc.), 27 April, 1999 (27.04.99), Claims 1, 7 (Family: none)	1
A	JP 2000-252242 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 September, 2000 (14.09.00), Claim 1; Par Nos. [0014], [0019], [0021], [0031] & EP 1150341 A1	8-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L 21/304, B24B 37/00, C09K 3/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L 21/304, B24B 37/00, C09K 3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-514374 A (アドバンスト・マイクロ・デバイス・インコーポレイトド) 2003. 04. 15, 請求項1-4, 請求項10, 第4頁第28行-第5頁第8行, 第9頁第11行 & WO 2001/32794 A1	1-11
Y	JP 2003-124158 A (住友ベークライト株式会社) 2003. 04. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 12. 2004

国際調査報告の発送日

18. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

紀本 孝

3P

8815

電話番号 03-3581-1101 内線 3363

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2000-243730 A (東京磁気印刷株式会社) 2000.09.08, 請求項1, 第3頁左欄第48行-同右欄 第6行, 第3頁右欄第39行-第4頁左欄第15行, 第4頁右欄 第46行-第5頁左欄第32行 (ファミリーなし)	8-11
A	J P 11-116942 A (株式会社フジミインコーポレーテッ ド) 1999.04.27, 請求項1, 請求項7 (ファミリーなし)	1
A	J P 2000-252242 A (日立化成工業株式会社) 2000.09.14, 請求項1, 【0014】, 【0019】, 【0021】, 【0031】 & EP 1150341 A1	8-11